

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

**Incorporación de átomos de nitrógeno en la superficie
del vidrio pyrex y su aplicación a la cromatografía de
gases**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

José Carlos Díez Masa

Madrid, 2015



5324480288

T1

543

DIE

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID.

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS.

524213044
i3631342



FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
BIBLIOTECA

"INCORPORACION DE ATOMOS DE NITROGENO EN LA SUPERFICIE
DEL VIDRIO PYREX Y SU APLICACION A LA CROMATOGRAFIA DE
GASES".

MEMORIA

que presenta JOSE CARLOS DIEZ MASA
para optar al Grado de Doctor.

FACULTAD DE CIENCIAS
M A D R I D

Fondos de la Cátedra de
Química Inorgánica

Madrid, Noviembre 1.977.

El trabajo de investigación al que corresponde la presente memoria, ha sido realizado en el Departamento de Análisis y Técnicas Instrumentales del Instituto de Química Orgánica General perteneciente al Patronato Juan de la Cierva (C.S.I.C.).

Agradezco al Dr. Calderon Martinez, director del Citado Departamento, la amable acogida que me ha dispensado en su laboratorio.

Quiero hacer constar mi agradecimiento al Dr. Dabrio Bañuls por haber aceptado a dirigir mi trabajo de tesis y por los consejos que en todo momento me ha brindado.

Agradezco, así mismo, al Dr. Oteo Mazo del Instituto de Cerámica y Vidrio, la ayuda inestimable que me ha proporcionado en las cuestiones en relación con el vidrio pyrex.

Todos los que de una manera u otra han participado en este trabajo, reciban aquí el testimonio de mi agradecimiento; de modo especial la Srta. Maria Chorro por su excelente trabajo mecanográfico.

Indice

<u>Capítulo I.</u>	Introducción	pag.1
<u>Capítulo II.</u>	Plan de trabajo	pag.17
II.1.	<u>Tratamiento de la pared interna de un capilar de vidrio pyrex por la mezcla $\text{NH}_3\text{-N}_2$</u>	pag.17
II.2.	<u>Estudio de la adsorción de diferentes tipos de moléculas orgánicas sobre la superficie interna de los capilares de vidrio tratados con $\text{NH}_3\text{-N}_2$</u>	pag.18
II.3.	<u>Estudio de la naturaleza química de la superficie del vidrio tratado con la mezcla gaseosa $\text{NH}_3\text{-N}_2$</u>	pag.19
	II.3.1. Estudio de las interacciones entre la superficie y las distintas moléculas orgánicas ..	pag.19
	II.3.2. Estudio de la naturaleza de la superficie del vidrio con otras técnicas	pag.20
II.4.	<u>Aplicaciones cromatográficas</u>	pag.20
	II.4.1. Comparación del tratamiento de $\text{NH}_3\text{-N}_2$ con otros tratamientos de columnas capilares de vidrio	pag.20
	II.4.2. Estudio cromatográfico de las columnas tratadas con la mez-	

cla gaseosa $\text{NH}_3\text{-N}_2$ pag.21

<u>Capítulo III.</u>	Parte teórica	pag.22
III.1.	<u>Influencia de la superficie del sor-</u> <u>te sólido en las magnitudes cromato-</u> <u>gráficas</u>	pag.22
III.2.	<u>Estructura del vidrio</u>	pag.25
	III.2.1. Estructura en la masa del vi-	
	drio	pag.27
	III.2.2. Estructura superficial del	
	vidrio	pag.29
III.3.	<u>Isotermas de adsorción</u>	pag.31
	III.3.1. Ecuación de cálculo	pag.37
	III.3.2. Ecuación de cálculo general	
	izada	pag.43
III.4.	<u>Superficie específica</u>	pag.69
	III.4.1. Fundamento teórico y ecua-	
	ción de cálculo	pag.71
	III.4.2. Método dinámico para la medi-	
	da de superficies específi-	
	cas	pag.75
III.5.	<u>Calor de adsorción</u>	pag.81
	III.5.1. Cambio de la energía poten-	
	cial y cinética en el proce-	
	so de adsorción	pag.81
	III.5.2. Calor isostérico de adsor-	
	ción	pag.84

<u>Capítulo IV.</u>	Parte experimental	pag.86
IV.1.	<u>Vidrio utilizado</u>	pag.86
IV.2.	<u>Tratamiento del vidrio pyrex con la</u> <u>mezcla $\text{NH}_3\text{-N}_2$</u>	pag.87
IV.2.1.	Tratamiento de las partículas de vidrio pyrex con la mezcla $\text{NH}_3\text{-N}_2$	pag.87
IV.2.2.	Tratamiento de las placas de vidrio pyrex con la mezcla $\text{NH}_3\text{-N}_2$	pag.88
IV.2.3.	Tratamiento de las columnas capilares con la mezcla $\text{NH}_3\text{-}$ N_2	pag.88
IV.3.	<u>Medida de la superficie específica de</u> <u>las partículas de vidrio</u>	pag.90
IV.3.1.	Presión de saturación del ad- sorbato	pag.96
IV.3.2.	Determinación del area del pi- co de nitrógeno	pag.97
IV.3.3.	Calibración del detector	pag.98
IV.4.	<u>Medida de las isotermas de adsorción</u> <u>de vapores orgánicos sobre columnas</u> <u>capilares de vidrio pyrex</u>	pag.99
IV.4.1.	Determinación de la lineali- dad del saturador	pag.104

IV.4.2.	Corrección del efecto de di-	
	fusión	pag.104
IV.4.3.	Cálculo de $\int (d-d_0) dh$	pag.107
IV.5.	<u>Determinación de isothermas de adsor-</u>	
	<u>ción de vapores orgánicos sobre par-</u>	
	<u>tículas de vidrio pyrex</u>	pag.107
IV.5.1.	Aparato de medida	pag.107
IV.5.2.	Medidas auxiliares	pag.110
IV.6.	<u>Otras técnicas utilizadas</u>	pag.119
IV.6.1.	Pérdidas de peso durante el	
	tratamiento del vidrio pyrex.	
	con la mezcla NH_3-N_2	pag.119
IV.6.2.	Determinación del contenido	
	en nitrógeno	pag.120
IV.6.3.	Estudio por rayos X	pag.120
IV.6.4.	Estudio por microscopía elec-	
	trónica	pag.120
IV.7.	<u>Preparación de columnas capilares</u> ...	pag.121
IV.7.1.	Llanado de las columnas capi-	
	lares	pag.121
IV.7.2.	Otros tratamientos del vidrio	
	pyrex	pag.123
<u>Capítulo V.</u>	Resultado y discusión	pag.125
V.1.	<u>Introducción</u>	pag.125
V.2.	<u>Resultados obtenidos en la puesta a</u>	

	<u>punto de las técnicas instrumentales.</u>	pag.126
V.2.1.	Medida de la superficie específica	pag.126
V.2.2.	Medidas de adsorción de vapores orgánicos	pag.146
V.3.	<u>Naturaleza química de la superficie del vidrio pyrex tratada con la mezcla $\text{NH}_3\text{-N}_2$</u>	pag.157
V.3.1.	Capilares de vidrio tratados con la mezcla $\text{NH}_3\text{-N}_2$	pag.157
V.3.2.	Tratamiento de las partículas de vidrio con la mezcla $\text{NH}_3\text{-N}_2$	pag.175
V.4.	<u>Aplicaciones cromatográficas</u>	pag.217
V.4.1.	Comparación con otros tratamientos de desactivación	pag.217
V.4.2.	Separación de compuestos polares en columnas tratadas con la mezcla $\text{NH}_3\text{-N}_2$	pag.221
<u>Capítulo VI.</u>	Conclusiones	pag.227
<u>Capítulo VII.</u>	Bibliografía	pag.230

Capítulo I. Introducción

La cromatografía de gases es hoy uno de los mejores procedimientos de separación que posee el químico. Desde su primera aplicación por James y Martin en 1.952 para la separación de ácidos grasos, la cromatografía de gases ha visto ampliado su campo de aplicación a numerosos dominios de la ciencia y de la técnica. Sus aplicaciones a la determinación de parámetros químico-físicos (calores de adsorción y disolución, entropías de adsorción y disolución, coeficientes de actividad, energías de interacción molecular, constantes de velocidad de reacción en fases gaseosas, etc.) y sus aplicaciones industriales (control de procesos y preparación de productos puros), son hoy bien conocidas y cada vez más empleadas.

La separación de productos orgánicos e inorgánicos sigue siendo la aplicación más "popular" de la cromatografía de gases. En este campo es donde se han hecho los avances más espectaculares: recordemos, a título de ejemplo, la separación del orto y para hidrógeno, la separación de los componentes que constituyen el aroma de un café, o la separación de los componentes de un crudo de petróleo. La separación de mezclas tan complejo requiere el empleo de unas columnas adecuadas.

La columna ha sido la parte del sistema cromatográfico a la que se ha dedicado más atención. La necesidad de obtener eficacias de separación cada vez mayores para

poder abordar problemas cada vez más complejos, ha dado lugar a los diferentes tipos de columnas: de relleno, capilares rellenas, capilares de capa porosa y capilares abiertas. Entre todas ellas las columnas capilares abiertas constituyen el objeto de estudio de muchos laboratorios, ya que su eficacia aventaja a la de los otros tipos. Esto se debe a su geometría. La contribución a la altura equivalente a un plato teórico, debida a la difusión aparente, el efecto transpartícula y del término debido a la resistencia a la transferencia de materia de la fase móvil, es muy pequeña en este tipo de columnas. Por otra parte la elevada permeabilidad permite el uso de columnas muy largas (hasta 100 m.) para la misma caída de presión que una columna de relleno; de esta manera puede conseguirse separaciones imposibles de obtener con una columna clásica. Por último el elevado número de platos teóricos por unidad de longitud que puede obtenerse con una columna capilar abierta, hace que se pueda conseguir buenas separaciones aún empleando columnas cortas, lo que permite hacer separaciones complejas en algunos segundos.

Las ventajas que presentan las columnas capilares abiertas desde el punto de vista dinámico, se ven contrarrestadas por una serie de inconvenientes de orden práctico que hacen que su empleo no sea tan universal

como cabría esperar. La mayoría de estos inconvenientes proceden del material que se emplea para construir la columna. En las primeras columnas capilares se utilizó exclusivamente el acero inoxidable. Este material, debido a la rugosidad de su superficie, es fácilmente mojable por la fase estacionaria o sus soluciones y pueden obtenerse columnas con buenas eficacias. Presenta no obstante, una serie de inconvenientes que en muchos casos le hacen desaconsejable. El primero es el elevado precio del capilar que hace que una columna de este tipo sea una autentica inversión económica. Por otra parte, se ha comprobado que las superficies metálicas descomponen ciertas sustancias orgánicas, especialmente lábiles, y adsorben irreversiblemente otras, por lo que en la separación de estos compuestos es desaconsejable el uso de las columnas capilares metálicas.

Para salvar este inconveniente se han empleado materiales más inertes como el teflón y el vidrio; de ellos solo el segundo ha tenido utilidad en la construcción de columnas capilares. El bajo precio y la relativa inercia química del vidrio, le hacen un material muy adecuado para su aplicación en cromatografía de gases.

Junto a sus excelentes propiedades el vidrio presenta ciertos inconvenientes cuando se trata de preparar con él columnas capilares.

Entre ellos, y como principales citaremos: la difcil mojabilidad del vidrio, cierto carácter catalítico y la presencia, sobre su superficie, de puntos activos para la adsorción.

La superficie del vidrio posee una tensión superficial crítica relativamente baja (unas 30 dinas/cm (. 1) (2)). Esto significa que para que un líquido moje la superficie del vidrio, o dicho de otra manera para que forme con este un ángulo de mojado nulo, su tensión superficial debe ser igual o inferior a 30 dinas/cm. Para depositar la fase estacionaria en una columna capilar se emplea una disolución de la fase en un disolvente adecuado, por tanto para que la impregnación de la columna capilar de vidrio sea correcta, la fase y la solución de ésta deben poseer una tensión superficial inferior a la del vidrio empleado. Solamente el escualano y algunas fases de silicona poseen una tensión superficial inferior a la tensión superficial crítica del vidrio. Este hecho explica el porqué empleando vidrio, al que no se ha hecho ningún tratamiento, se pueden preparar columnas de elevada eficacia cuando se emplea una fase de silicona, mientras que es muy difícil preparar una buena columna capilar de vidrio con una fase polar.

El ángulo de contacto entre un líquido y un sólido viene dado por la ecuación de Young que establece que:

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta \quad [1.1]$$

donde γ_{sv} es la tensión superficial del sólido en contacto con el vapor del líquido que le moja, γ_{sl} es la tensión superficial del sólido en contacto con el líquido que moja la superficie, γ_{lv} es la tensión superficial del líquido en contacto con su vapor y θ es el ángulo de contacto entre el sólido y el líquido.

De la ecuación de Young puede deducirse que para reducir el ángulo de contacto entre el sólido y el líquido se puede disminuir la tensión superficial del líquido o se puede aumentar la tensión superficial del sólido, modificando su energía superficial. Un tercer procedimiento de mejorar la mojabilidad es modificar directamente el $\cos \theta$ aumentando el factor de corrosión. El factor de corrosión r , viene dado por:

$$\begin{aligned} r &= \frac{\text{Area real del sólido}}{\text{Area geométrica del sólido}} = \\ &= \frac{\cos \theta_{\text{experimental}}}{\cos \theta_{\text{sin rugosidad}}} \quad [1.2] \end{aligned}$$

La corrosión de la superficie provoca un aumento de r y por tanto un aumento de $\cos \theta_{\text{experimental}}$.

El poder catalítico del vidrio frente a algunos

compuestos químicos es un hecho bien probado (3, 4 y 5). Este carácter catalítico está relacionado con los cationes metálicos que posee el vidrio. Se ha demostrado que los principales responsables son los cationes metálicos que poseen un carácter ácido de Lewis. Estos cationes, debido a su deficiencia electrónica, tienden a catalizar la transformación de compuestos de concentración electrónica elevada. Así, se ha observado una descomposición de ciertos derivados del buteno y del cumeno, al ser adsorbidos sobre vidrio poroso. Los cationes Ca^{+2} y Na^{+} presentes en el vidrio sodocálcico también pueden catalizar la descomposición de ciertas sustancias orgánicas. A pesar de los efectos señalados, el poder catalítico del vidrio es pequeño en comparación con otros materiales y su empleo en la construcción de columnas cromatográficas es casi universal.

Un tercer inconveniente del vidrio es la presencia en su superficie de puntos activos sobre los cuales se puede producir una adsorción reversible de los compuestos polares.

La presencia de puntos activos puede modificar la separación de la columna de dos maneras: cambiando el valor del factor de capacidad del producto a separar (k') y haciendo que el pico de estos productos presenten "colas", lo que produce una disminución de la resolución de

la columna. Estos dos fenómenos están relacionados con la mojabilidad de la columna, que depende a su vez de la naturaleza de la superficie del vidrio.

Ocurre con frecuencia que la fase depositada sobre una columna capilar de vidrio no cubre de forma uniforme toda la superficie del vidrio. Esto es debido a la baja tensión superficial crítica del vidrio, según se ha indicado anteriormente. El resultado es que la fase se agrupa en g~~o~~tículas (6), de tamaño más o menos grande, dejando al descubierto ciertas partes de la superficie del vidrio. De esta manera es posible una interacción directa entre la muestra a separar y la superficie del soporte.

La superficie del vidrio posee abundantes puntos activos sobre los cuales pueden adsorberse los compuestos polares. No se puede olvidar que el componente principal de un vidrio es la sílice, por lo tanto en la superficie del vidrio existirán grupos silanol ($\text{Si} - \text{OH}$) procedentes de la hidrólisis de los grupos siloxano ($\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$) por la acción del vapor de agua de la atmósfera. Tanto los grupos silanol como los siloxano pueden actuar como puntos de adsorción, los primeros como puntos ácidos y los segundos como puntos básicos.

La importancia de las interacciones entre el soporte y el soluto se ven claramente a partir de las isoter-

mas, que expresan los efectos de adsorción y la absorción, del soluto en la columna. La existencia de adsorción hace que esta isoterma no sea lineal, incluso a las pequeñas concentraciones empleadas en cromatografía de gases analítica, lo que equivale a decir que el coeficiente de reparto del soluto entre la fase móvil y la fase estacionaria no es una cantidad constante. Esto lleva consigo una variación del k' del soluto con la cantidad inyectada en la columna. La importancia que tiene el valor del factor de capacidad para la identificación de los picos del cromatograma, hace que se intente por todos los medios trabajar en la zona en la que la isoterma corresponde a una línea recta.

Por otra parte la presencia de puntos activos en la columna provoca la aparición de picos asimétricos para los productos polares. Esta asimetría está relacionada con la baja velocidad de transferencia de materia entre la fase móvil y la fase estacionaria, originada por una excesiva retención de parte del soluto por el sólido empleado como soporte. Giddings (7) ha demostrado que la aparición de picos asimétricos en los cromatogramas está relacionada con esta velocidad de transferencia de materia, que depende principalmente de las interacciones soluto-soporte sólido (8 y 9).

Vemos pues, que la preparación de una buena columna

capilar que permita un empleo universal (tanto para la separación de productos polares como apolares) depende de la resolución de los inconvenientes que plantean la mojabilidad de la superficie del vidrio por la fase estacionaria y su solución, el poder catalítico del vidrio y la presencia de puntos activos en su superficie.

Las abundantes soluciones que se han propuesto re-suelven parte del problema y han llegado a obtenerse buenos resultados, aunque desgraciadamente no pueda darse una solución general. Cada tipo de muestra a separar re-quiere un tratamiento adecuado de la superficie del vidro, de la misma manera que se requiere la elección de un tipo de fase estacionaria apropiado al problema. A continuación se revisan algunos de los tratamientos he-chos a la superficie del vidrio.

El problema de la mojabilidad del vidrio ha sido atacado en el doble sentido indicado anteriormente.

Por una parte, los detergentes aniónicos o catiónicos han sido empleados con éxito. La adición de pequeñas cantidades de Atpet 80 o Alkaterge T a la solución de la fase para rebajar su tensión superficial, es una técnica usualmente empleada por muchos laboratorios para la pre-paración de columnas.

Por otra parte se ha intentado aumentar el factor de corrosión del vidrio utilizando diversas técnicas. Pa

ra conseguir este efecto se han empleado dos procedimientos: ataque de la superficie del vidrio empleando ácidos o bases y deposición de una delgada capa de un sólido diferente del vidrio.

El tratamiento de la superficie del vidrio con ácidos o bases fuertes se comenzó a realizar hacia 1.960, poco tiempo después de iniciarse el uso de columnas capilares de vidrio (10). Estos primeros ataques se llevaron a cabo con soluciones acuosas de ClH (11) y FH (12) Las soluciones básicas también han sido empleadas: Mohnke y Col (13) (14) emplean una solución acuosa de $(\text{OH})\text{NH}_4$ y Bruner y Cartoni (15 y 16) emplean soluciones concentradas de OHNa . Se ha comprobado que estos ataques son demasiado intensos y más adecuados para ser empleados en cromatografía gas-sólido, que en cromatografía gas-líquido; por otra parte el empleo de soluciones acuosas produce una hidratación de la superficie del vidrio que aumenta el número de puntos activos. (Si-OH) .

El ataque de la superficie del vidrio se ha llevado a cabo empleando ClH y FH en estado de gas. De esta manera los inconvenientes de la hidrólisis superficial son eliminados observándose solamente los efectos debidos al ataque.

El ataque con gas ClH se ha llevado a cabo sobre vidrio sodo cálcico, a temperaturas elevadas (17 y 18).

Sobre estos vidrios se ha puesto de manifiesto es una capa microcristalina de cloruro sódico (19). Las columnas obtenidas por este procedimiento poseen una elevada eficacia, pero ha podido comprobarse que al cabo de un corto periodo de empleo la columna se deteriora. Bading y Col (20) han demostrado que este fenómeno se debe a una recristalización del ClNa con la formación de gruesos aglomerados, que modifican la distribución de la fase. Del citado trabajo se deduce la influencia de la humedad sobre el comportamiento de este tipo de columnas y la necesidad de evitar el contacto prolongado de la pared interna del capilar con la humedad ambiental durante el proceso de preparación de la columna.

El ataque con FH gaseoso a 400°C conduce a la formación de una superficie rica en sílice cuya macroestructura se ve profundamente alterada. La forma de esta alteración es diferente según los tipos de vidrio empleados; los vidrios sodocálcicos conducen a una estructura que asemeja un esqueleto de coral, mientras que el vidrio pyrex conduce a una superficie mucho más alterada y cuyo aspecto asemeja al de la lana de vidrio (21) Con este tipo de tratamiento Ohuska y Comba (21) han obtenido una altura equivalente a un plato teórico de 0,12 mm. para un producto cuyo k' es 19; desgraciadamen

te no se ha probado el comportamiento de esta superficie frente a los compuestos polares y lábiles.

Un tratamiento que conduce a buenos resultados y en cierto modo semejante al anterior es el propuesto por Pretorius y Col (22 y 23). En él la columna capilar es atacada por el FH formado en la descomposición del 2 - cloro-1,1,2 - trifloruro etil metílico a temperaturas de 300-400°C. El resultado es la formación de una serie de espículas, de algunas micras de longitud, cuyo análisis por Rayos X (22) muestra que están formadas fundamentalmente por sílice. Debido a la naturaleza química de las espículas, las columnas presentan fuerte adsorción frente a los compuestos polares. Para salvar esta dificultad se ha propuesto la desactivación de la superficie por silanización (24) o por medio de un polímero no extraible (25).

El segundo procedimiento empleado para aumentar el factor de corrosión de las columnas capilares de vidrio es la deposición de un sólido sobre su pared, formando una delgada capa. Las únicas fuerzas que mantienen unido el sólido a la superficie son de tipo físico, lo cual permite elegir el sólido más adecuado para cada problema.

Uno de los primeros sólidos empleados ha sido el negro de carbón pirolítico, Grob (26) obtiene el negro de carbón a partir de la pirólisis de cloruro de metile

no a temperaturas de 400-500°C de esta manera se puede conseguir una capa de algunas micras de espesor. En el proceso de pirólisis se desprende ClH que debe atacar la superficie del vidrio originando una capa de ClNa . Las columnas obtenidas por este procedimiento dan buenas eficacias, aunque no son las más adecuadas para el estudio de muestras polares.

Otros muchos tipos de partículas han sido depositadas sobre la superficie de la columna capilar, consiguiéndose columnas que contienen en su pared partículas de sílice (27 y 28), negro de carbón grafitado (29) Silanox (ácido silícico sililado) (30 y 31), cristales de cloruro sódico (32), carbonato de bario (33 y 34) y Porapak Q (35). Los procedimientos empleados para esta deposición suelen ser diversos, los más usuales son: deposición mediante una suspensión del sólido en una disolución de la fase que se deposita por el método dinámico (27-31 y 35) y cristalización del sólido sobre la pared interna del capilar. (32 - 34).

Empleando este tipo de soportes se obtienen columnas capilares con una buena cantidad de fase y en las que en las pérdidas de fase con el uso de la columna es pequeña, por lo que este método se aplica con éxito en la preparación de columnas capilares que serán empleadas en cromatografía de gases-espectrometría de masas.

El problema del efecto catalítico de la superficie del vidrio no ha recibido demasiada atención por el momento, en lo que se refiere a las columnas capilares. Esto es debido a que la naturaleza del vidrio disponible en el comercio para la construcción de las columnas capilares no es muy abundante. Los dos únicos vidrios empleados son el pyrex y el vidrio sodocálcico. Ambos presentan el mismo efecto ya que en el vidrio pyrex el B y Al pueden catalizar la descomposición de ciertos productos y en el vidrio sodocálcico son el Na y Ca los responsables de este efecto. El ataque con solución de ácidos puede eliminar parte de estos cationes en superficie pero hidrata la red de sílice. Por otra parte hay que tener en cuenta que en las condiciones de trabajo de la columna existe una lenta migración de estos cationes hacia la superficie que haría que, con el tiempo, la columna presentara el mismo efecto catalítico.

Para eliminar el efecto de los puntos activos de la superficie del vidrio se ha empleado el procedimiento de bloquear estos puntos. En las columnas capilares, al igual que en las columnas de relleno, el empleo de una fase polar, que interaccione con los puntos activos del soporte, hace mejorar sensiblemente los resultados obtenidos.

La silanización del capilar de vidrio es una téc-

nica que tambien se ha empleado para eliminar la adsorción sobre el soporte; se han utilizado los agentes sililantes tradicionales (HMDS, TMCS y DMCS). Las técnicas de silanización utilizadas han sido varias. Una de las más empleadas consiste en poner en contacto el DMCS en solución de tolueno, con la superficie a temperatura ambiente (36). También se emplea frecuentemente la silanización en fase vapor con una mezcla de HMDS y TMCS a temperatura de unos 150°C (37).

Un procedimiento de desactivación cada vez más empleado es la unión química de un polímero a la superficie del soporte. Para ello se aprovechan los puntos activos del sólido, que generalmente son los grupos Si-OH, consiguiendo de esta manera bloquear estos grupos.

Este procedimiento, empleado inicialmente para los soportes sólidos de cromatografía de gases (38 - 40), ha sido aplicado con éxito a las columnas capilares empleando como polímero el Carbowax 20M (41). La unión se lleva a cabo calentando la columna, en la que el polímero se ha depositado por el método dinámico, a la temperatura de 250°C durante 12 horas y extrayendo a continuación el polímero no unido químicamente. De esta manera se han conseguido columnas en las que se pueden separar compuestos polares y en las que la pérdida de fase es muy pequeña.

En muchos casos, combinando varios tratamientos, se han obtenido columnas de elevada eficacia y en las que los picos correspondientes a los compuestos polares presentan buena simetria. En general, se suele hacer un tratamiento de ataque con objeto de aumentar la mojabilidad del sólido, seguido de un tratamiento de silanizaación que desactiva la superficie (24, 25 y 42).

Hasta el presente nunca se ha hecho un tratamiento del vidrio con un agente básico en medio gaseoso. Este tratamiento debe bloquear los puntos ácidos del vidrio, al mismo tiempo que se producirá una incorporación del agente atacante a la superficie. El estudio de los resultados obtenidos al tratar la superficie del vidrio pyrex con NH_3 gaseoso constituye el objeto del trabajo a que corresponde la presente memoria.

Capítulo II. Plan de trabajo

Vamos a exponer a continuación el esquema que se ha seguido a lo largo de todo el trabajo. Consideramos necesario separar esta parte de la introducción general, con el fin de hacer más claro el método que hemos utilizado para llegar a conocer la naturaleza de la superficie originada al tratar el vidrio pyrex con mezcla $\text{NH}_3\text{-N}_2$ y sus posibilidades cromatográficas. En las restantes partes de esta memoria, nos limitaremos a descubrir los fundamentos teóricos, la forma en que se ha llevado a cabo los experimentos, los resultados obtenidos y su interpretación; pero la unidad de todo el trabajo debe verse en el siguiente esquema de trabajo.

II. 1. Tratamiento de la pared interna de un capilar de vidrio pyrex por la mezcla $\text{NH}_3\text{-N}_2$

Los conocimientos que se tenían en nuestro laboratorio sobre el tratamientos de los distintos vidrios por la mezcla $\text{NH}_3\text{-N}_2$, se han aplicado al tratamiento del vidrio pyrex.

Se comenzó por buscar las condiciones más idoneas para el tratamiento de la pared interior de los capilares de vidrio, que se utilizan para construir las columnas.

En una segunda etapa se abordó el problema de la construcción de columnas capilares de vidrio rellenas de partículas de vidrio, por su evidente interes práctico.

II.2. Estudio de la adsorción de diferentes tipos de moléculas orgánicas sobre la superficie interior de los capilares de vidrio tratados con $\text{NH}_3\text{-N}_2$

La forma más lógica de abordar el problema de la naturaleza de la superficie originada por el tratamiento del vidrio pyrex, es estudiar la adsorción que presentan distintos compuestos orgánicos sobre los capilares de vidrio pyrex, antes y después de ser sometidos al nuevo tratamiento.

La comparación de las isothermas de adsorción de diferentes tipos de moléculas orgánicas sobre capilares tratados y no tratados, nos ha permitido conocer "a priori" cual era la calidad cromatográfica de estas columnas.

De las diferentes técnicas para determinar las isothermas de adsorción, solamente la dinámica (cromatográfica) permite conocer la adsorción sobre la pared interior de un tubo capilar. Las condiciones cromatográficas que los capilares requieren (flujos bajos, elevadas caídas de presión y conocimiento aproximado de la superficie interior de la columna) hacen que los resultados obtenidos sean aproximados; pero aún así fueron suficientes para comparar las columnas capilares tratadas con la mezcla gaseosa de $\text{NH}_3\text{-N}_2$ y las columnas capilares sin

tratar. Para elegir, dentro de la técnica dinámica, cuál de los distintos métodos (frontal, elucción y elucción sobre plató) es el más adecuado para nuestro problema, fue necesario un estudio bibliográfico previo de los diversos métodos.

II.3. Estudio de la naturaleza química de la superficie del vidrio tratado con la mezcla gaseosa $\text{NH}_3\text{-N}_2$

Una vez conocido el comportamiento frente a la adsorción de la superficie tratada y no tratada se abordó el estudio de la superficie del vidrio desde el punto de vista de su naturaleza química. Esto nos llevó a dar los siguientes pasos.

II.3.1 Estudio de las interacciones entre la superficie y distintas moléculas orgánicas.

El estudio de la naturaleza y magnitud de estas interacciones se realizó mediante la determinación de los calores de adsorción de los distintos tipos de moléculas sobre la superficie del vidrio pyrex con y sin tratamiento con la mezcla $\text{NH}_3\text{-N}_2$. Fue necesario, por tanto, conocer la superficie total de adsorbente, lo que presenta grandes dificultades en las columnas capilares abiertas, Por esta razón, se ha preferido realizar estas determinaciones sobre partículas de vidrio, cuya superficie específica es más fácil de determinar, aunque también pre

senta problemas..

II.3.2. Estudio de la naturaleza de la superficie del vidrio con otras técnicas.

La superficie del vidrio tratada y no tratada, fué estudiada por difracción de Rayos X, microscopia electrónica y análisis químico (para obtener el nitrógeno incorporado en el vidrio). Estas técnicas aportaron información complementaria a los datos proporcionados por los estudios de adsorción.

La pérdida de peso que experimentan las partículas de vidrio al ser tratadas a distintas temperaturas, ha proporcionado información sobre la cinética de la reacción que tiene lugar durante el tratamiento.

II.4. Aplicaciones cromatográficas.

En una última etapa del trabajo, se ha estudiado el comportamiento cromatográfico de las columnas construidas con el vidrio tratado.

Esto se ha hecho en dos partes:

II.4.1. Comparación del tratamiento de $\text{NH}_3\text{-N}_2$ con otros tratamientos de columnas capilares de vidrio.

Se estudió la "cola" que presentan los compuestos polares, al ser separados sobre columnas sometidas a diversos tratamientos y después impregnadas con fase estacionaria.

II.4.2. Estudio cromatográfico de las columnas tra ,
tadas con mezcla gaseosa $\text{NH}_3\text{-N}_2$.

Se estudió la separación de algunos compuestos polares con interés práctico, sobre columnas construidas con capilares atacados por la mezcla gaseosa $\text{NH}_3\text{-N}_2$.

Capítulo III. Parte teórica

El ataque del vidrio pyrex con una mezcla gaseosa de $\text{NH}_3\text{-N}_2$, en las condiciones que se establece en IV.2. produce modificaciones en la superficie que son apreciables a simple vista. Sin embargo, la evaluación cualitativa y cuantitativa de la reacción presenta muchas dificultades desde el punto de vista químico, puesto que se trata de un ataque superficial, permaneciendo inalterada la mayor parte de la masa del vidrio.

Las propiedades superficiales del vidrio, por el contrario, son las que deben haber sufrido una modificación más importante, Estas propiedades son, justamente, las que influyen en el proceso cromatográfico y, por lo tanto, las que deben ser objeto de un estudio más detallado. La comparación de las propiedades superficiales del vidrio pyrex con las del vidrio pyrex sometido al tratamiento con $\text{NH}_3\text{-N}_2$ proporciona simultáneamente información sobre la naturaleza de la superficie atacada y sobre su comportamiento cromatográfico.

III.1. Influencia de la superficie del soporte sólido en las magnitudes cromatográficas.

El volumen de retención de un compuesto en una columna cromatográfica, suele definirse suponiendo que la zona de la columna ocupada por la sustancia presenta una distribución de concentraciones de tipo gaussi

ana, es decir, que los picos que originan en su elucción son simétricos, con un máximo que coincide con su centro de gravedad. La definición del volumen de retención sería entonces "el volumen de fase móvil necesario para eluir la mitad de la sustancia" y su medida se realiza con respecto al máximo. Cuando la isoterma de distribución es lineal esta definición es correcta, pero cuando no se cumple esta condición, el volumen de retención (V_R) es función de la concentración de soluto en la fase móvil y se puede expresar su valor de la siguiente manera

$$V_R = V_m + \frac{dQ}{dC_m} \quad [3.1]$$

donde V_m es el volumen muerto de la columna, Q la cantidad total de sustancia adsorbida en la columna y C_m la concentración de soluto en la fase móvil. (dQ / dC_m) describe la forma de la isoterma de distribución.

En una cromatografía de reparto lineal $Q/V_s = K C_m$ (V_s es el volumen de la fase estacionaria y K el coeficiente de reparto) y, por tanto

$$V_R = V_m + K V_s \quad [3.2]$$

Esta ecuación se cumple en cromatografía de gases cuando la película de fase líquida es suficientemente gruesa para que el efecto del soporte sea despreciable, Este es pesor deberá ser mayor cuando más activo sea el soporte,

pero la eficacia de la columna disminuirá puesto que la resistencia a la transferencia de masas a la fase móvil es proporcional al cuadrado de este espesor.

En el caso de la cromatografía gas-sólido, el término dQ / dC_m viene dado por la isoterma de adsorción. A su vez, como veremos más adelante, esta ecuación puede ser la base para la evaluación de la isoterma de adsorción a partir de datos cromatográficos.

Cuando la fase líquida estacionaria reposa sobre un soporte cuya actividad es apreciable, la cantidad total retenida será la suma de la disuelta en la fase líquida ($C_s V_s$) y la adsorbida sobre el soporte ($C_a A_a$); se puede escribir que

$$\frac{dQ}{dC_m} = \frac{dC_s}{dC_m} V_s + \frac{dC_a}{dC_m} A_a = K V_s + \frac{dC_a}{dC_m} A_a \quad [3.3]$$

donde C_a es la cantidad de soluto adsorbido por unidad de superficie soporte y A_a la superficie total del soporte. Como $(dC_a / dC_m) A_a$ es lo mismo que dQ_a / dC_m , se puede escribir la ec. 3.1 de la forma

$$V_R = V_m + K V_s + \frac{dQ_a}{dC_m} \quad [3.4]$$

donde el último término depende de la isoterma de adsorción del soluto sobre el soporte, a través de la fase líquida. Este término explica las variaciones del volu-

men de retención observadas al variar la cantidad de muestra inyectada, que son provocadas por la asimetría del pico.

dQ_a / dC_m no es la isoterma de adsorción que se obtendría cuando el soporte está en contacto directo con la fase móvil, ya que la fase líquida estacionaria puede modificar la superficie del soporte, según su naturaleza química, y tampoco la isoterma de adsorción desde la fase líquida, que sería dQ_a / dC_s . De cualquier manera, resulta evidente que dQ_a / dC_m depende de las interacciones soluto-soporte, soluto-fase líquida y fase líquida-soporte. Para obtener conclusiones de tipo general aplicables al soporte es necesario conocer las primeras, netamente separadas de las otras. Estos resultados se pueden obtener a partir de las isothermas de adsorción del soluto sobre el soporte directamente (dQ / dC_m). A partir de las isothermas de adsorción a distintas temperaturas, pueden obtenerse otras magnitudes termodinámicas (calores de adsorción, entropías de adsorción, capacidad calorífica de la capa adsorbida, etc...) que se relacionan con las interacciones soluto-soporte y, por tanto, con la naturaleza química de la superficie del adsorbente.

III.2. Estructura del vidrio.

Para conocer el mecanismo de la reacción del vidrio

pyrex con la mezcla $\text{NH}_3\text{-N}_2$, es necesario conocer cual es la estructura superficial del vidrio pyrex. Esta estructura está íntimamente relacionada con la estructura en la masa del vidrio.

A continuación describiremos la estructura superficial y en masa del vidrio.

El vidrio ha sido definido (43) como un sólido amorfo. Un material es amorfo cuando sus moléculas no poseen una ordenación reproducible a una distancia superior a unas cuantas veces el tamaño de estas; por ejemplo, la distancia entre los átomos de silicio en la sílice vitrea (SiO_2) es aproximadamente $3,6 \text{ \AA}$, y no hay una ordenación de estos átomos que se repita a una distancia superior a 10 \AA . Un sólido es un material rígido; no fluye cuando se le somete a fuerzas moderadas. De forma cuantitativa, un sólido puede ser definido como un material con una viscosidad superior a 10^{15} poises.

Desde el punto de vista químico el vidrio está compuesto por diferentes óxidos inorgánicos. Las propiedades físicas y químicas del vidrio dependen de los óxidos que lo componen y de la proporción en que intervienen. En términos generales, los óxidos que forman parte de un vidrio pueden dividirse en: formadores, modificadores y estabilizadores de red. Los formadores de red más empleados son el SiO_2 y el B_2O_3 , aunque también se utilizan el

227

CaO_2 y el P_2O_5 . Los modificadores y estabilizadores de red suelen ser óxidos alcalinos o alcalinotérreos. El resto de los óxidos presentes en la composición de un vidrio permiten modificar ciertas propiedades o mejorar su calidad.

III.2.1. Estructura en masa del vidrio.

Los vidrios se obtienen por fusión de la mezcla de sus óxidos componentes y posterior enfriamiento hasta la temperatura ambiente. Durante el proceso de enfriamiento se forma el retículo vítreo, cuyas especiales características suministra al vidrio sus particulares y peculiares propiedades.

En los vidrios cuyo formador es el SiO_2 , el átomo de silicio se encuentra en coordinación tetraédrica con los átomos de oxígeno que forman el puente de unión con otros átomos de silicio (óxigenos puente). La cadena así formada constituyen el retículo.

En el caso de la sílice vítrea (SiO_2 puro en estado vítreo) Mozzi y Warren (44) han demostrado por fluorescencia X, que el enlace Si-O tiene una longitud de $1,62 \text{ \AA}$. En este vidrio cada tetraedro de sílice (SiO_4) está unido a otros cuatro y la distancia entre dos silicios vecinos es de $3,12 \text{ \AA}$, mientras que la distancia entre dos oxígenos próximos es de $2,65 \text{ \AA}$. Al unirse unos con otros, los tetraedros originan una

red tridimensional en la que la estructura deja de ser uniforme más allá de unas cuantas capas de tetraedros (retículo vitreo).

En los vidrios de silicatos alcalinos, los catione alcalinos (modificadores de red) rompen la estructura antes descrita provocando dislocaciones en la red. De esta forma, los tetraedros de sílice que tienen proximos un catión alcalino, solamente estan unidos a otros tres tetraedros quedando un puente de oxigeno libre (oxigeno no puente) para compensar la carga eléctrica del catión. De esta forma conservando una distribución de tetraedro tridimensional y al azar, se pueden compensar las cargas eléctricas de los cationes metálicos, originado una red electricamente neutra.

El vidrio pyrex es un silicoborato alcalino en el que el boro, a la par que el silicio, constituyen el retículo estructural (formadores de red).

Los estudios por resonancia magnética nuclear (45) han demostrado que la coordinación del boro en estos vidrios varía con la composición, dependiendo de la relación $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ y del contenido en oxido modificador.

Cuando el contenido en B_2O_3 del vidrio es muy alto, las unidades estructurales de sílice (ortosilicatos, pirosilicatos, ... etc) se encuentran incluidas, como unidades aisladas, en el complejo retículo formado por

los boratos, en el que indudablemente la proporción de grupos BO_4 es muy pequeña, predominando la coordinación triangular de estos (BO_3).

A medida que aumenta el contenido en sílice, las cadenas de borato comienzan a romperse, dando lugar a estructuras donde la proporción de BO_4 va aumentando. En el caso del vidrio pyrex la relación $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ es tan elevada, que es de esperar que todo el boro presente en la composición se encuentre en coordinación tetraedrica, formando unidades estructurales de BO_4 , aisladas e incluidas en un complejo retículo polimérico de sílice.

III.2.2. Estructura superficial de vidrio.

La estructura superficial del vidrio es, en general, un reflejo de la estructura en masa que acabamos de describir, en la que diversos factores dan lugar a peculiaridades de la mayor importancia, que describiremos a continuación.

Los estudios hechos por espectroscopía de infrarrojos sobre gel de sílice demuestran que en la superficie de ésta existen moléculas de agua unidas físicamente; esta humedad superficial puede ser eliminada fácilmente. Por otro lado se ha podido comprobar que el agua del ambiente puede además reaccionar con la superficie de la sílice originando grupos Si-OH (silanol). Estos grupos

pueden encontrarse aislados en la superficie, o si la distancia entre ellos lo permite, estar unidos por puentes de hidrógeno.

Existe un tercer grupo de silanoles, denominados grupos silanol internos. Su presencia ha sido puesta de manifiesto por un procedimiento de intercambio con deuterio (46). Su existencia ha sido atribuida al proceso de hidrólisis de los enlaces Si-O-Si, que existen en el interior de la masa de la sílice, por el agua que llega hasta ellos por un proceso de difusión.

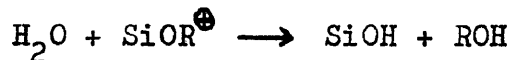
Una cuarta posibilidad de grupos silanol son aquellos en los que dos grupos hidroxilo están unidos a un sólo átomo de silicio. Su presencia en la superficie de la sílice no ha sido puesta claramente de manifiesto.

Los vidrios presentan una estructura superficial similar a la descrita. Los mismos grupos silanol que han sido encontrados en la sílice han sido postulados para los vidrios de silicato (47).

Low y Ramasubramanin (48) han demostrado que en los vidrios de borato existen grupos B-OH (boranol) superficiales que proceden de la reacción del vidrio con la humedad ambiente.

También se ha puesto de manifiesto que cuando los vidrios contienen óxidos alcalinos en su composición existe siempre una lenta migración del catión hacia la

superficie. Este catión es fácilmente intercambiable con, el agua ambiental originando nuevos grupos silanol por medio de la reacción:



Según lo expuesto anteriormente la superficie de los vidrios de silicoboratos alcalinos contendrá grupos Si-OH y grupos B-OH, aislados o unidos por puentes de hidrógeno; el contenido en estos grupos será función de la temperatura, tratamientos previos del vidrio y condiciones de almacenamiento. Así mismo y debido a la migración de alcalino que existe entre estos vidrios, su superficie se encontrara enriquecida en cationes sodio.

III,3. Isotermas de adsorción.

Para la medida de las isotermas de adsorción existen varias técnicas. De un modo general se pueden clasificar en: volumétricas, gravimétricas y dinámicas. Es ta clasificación se hace atendiendo al procedimiento em pleado para medir la cantidad de sustancia adsorbida (adsorbato) sobre la superficie de un sólido (adsorbente), a una determinada presión y temperatura.

En la técnica volumétrica, la cantidad adsorbida se mide por la disminución que experimenta un determinado volumen de gas al ponerse en contacto con una cantidad conocida de sólido adsorbente, previamente termostatisado a la temperatura deseada.

En la técnica gravimétrica, la cantidad de adsorbato que se adsorbe se mide por el aumento de peso que experimenta el sólido al ponerse en contacto con el adsorbato a la temperatura elegida.

La técnica dinámica utiliza un sistema de flujo continuo; en ella un determinado gas inerte, denominado gas portador, fluye a través de un lecho poroso formado por una cantidad conocida de adsorbato (el lecho poroso no es más que una columna cromatográfica en la que el adsorbente se emplea como relleno). En un momento dado, una muestra del adsorbato es introducida en el lecho poroso y arrastrada por el gas portador a lo largo de todo él. Del estudio del volumen de retención de una zona que mantiene constante su concentración al desplazarse en la columna puede deducirse la isoterma de adsorción.

Es evidente que si deseamos conocer la isoterma de adsorción de una sustancia sobre la pared interior de una columna capilar, la única técnica que podemos utilizar es la dinámica. Por esto es la única a la que dedicaremos atención en este apartado.

Dentro de la técnica dinámica hay varios métodos instrumentales que nos permiten conocer el volumen de retención de una zona de concentración. Según la manera en que la muestra del adsorbato sea introducida en la columna cromatográfica, podremos clasificarlos en tres

grupos: métodos de elución, métodos frontales y métodos de elución sobre plató.

Métodos de elución: En estos métodos una cantidad conocida de adsorbato es inyectada dentro de la corriente de gas portador. Después de recorrer toda la columna, es detectada a la salida originando un pico de elución. A partir de este pico de elución puede deducirse la isoterma de adsorción.

Para conocer la cantidad adsorbida para cada concentración pueden utilizarse varios métodos. En el método del "maximo pico" una serie de cantidades cada vez mayores de adsorbato son inyectadas en la columna. Los máximos de los picos resultantes forman un lugar geométrico al cual pueden aplicarse la ecuación de cálculo. En el método del "perfil del pico" el lugar geométrico del método anterior, es sustituido por la cola de un sólo pico y a esta es a la que se aplica la ecuación de cálculo; en este método se hace la suposición de que para cada uno de los puntos de la cola existe equilibrio entre la concentración del adsorbato en el gas portador y la que existe en el adsorbente.

Métodos frontales: En estos métodos, el gas portador que circula por la columna es sustituido, en un momento dado por un flujo de la mezcla de gas portador y una cantidad conocida de vapor del adsorbato. El resul

tado es que a la salida de la columna aparece un frente del adsorbato que alcanza un plató de concentración constante que indica el equilibrio del adsorbato entre el gas portador y el sólido. Si una vez alcanzado el equilibrio volvemos a cambiar la mezcla por adsorbato puro, el resultado será un frente de desorción que tiende hacia cero.

De la aplicación de la ecuación de cálculo a este frente podemos deducir la isoterma. Para ello se puede originar un frente para cada una de las concentraciones estudiadas (cada punto de la isoterma); esto da lugar al método frontal propiamente dicho. Pero también se puede deducir de un sólo frente toda la isoterma, haciendo la suposición de que para cada punto de este frente, que representa una concentración, hay equilibrio entre la concentración del adsorbato en el gas portador y en el adsorbente; a este método se le denomina método frontal "por puntos característicos".

Método de elución sobre plató: Es un método que combina el método frontal con el método de elución. Para obtener la isoterma de adsorción por este método, se hace pasar por la columna una concentración conocida del adsorbato saturando el gas portador a una temperatura y presión conocidas, cuando se ha conseguido un plató de concentración constante a la salida de la colum

na, se inyecta con una microjeringa una cantidad del ad sorbato que originará un pequeño pico positivo o negati vo sobre el plató y del que podremos deducir su volumen de retención. Cambiando la concentración del adsorbato en el gas portador tendremos un volumen de retención di ferente para el pico inyectado. A partir de los diferentes volúmenes de retención se puede deducir la isoterma de adsorción.

Una descripción detallada de cada una de estas téc nicas puede encontrarse en la abundante bibliografía so bre el tema, que ha sido revisada por Saint Yrieix (49), Conder (50) y HuberyGuerritse (51).

Cada uno de estos métodos tiene sus ventajas y sus inconvenientes que repasaremos a continuación. De forma general podemos decir, que las principales ventajas de los métodos dinámicos frente a los volumétricos y gravim étricos son su gran rapidez, la posibilidad de poder determinar las isotermas de sustancias difíciles de ma-
nejar y la posibilidad de poder trabajar a elevadas tem peraturas. A veces se les ha puesto el inconveniente de que la precisión que se obtiene con ellos es menor que la que se obtiene con los métodos estáticos, pero esto está cada vez más lejos de ser cierto, según se ha de-
mostrado experimentalmente (52) y gracias a la elevada precisión que se va logrando con las técnicas dinámicas

(53).

Los métodos de elución tienen la ventaja de que pueden ser puestos a punto utilizando aparatos comerciales y con una mínima modificación de estos. Otra de sus ventajas es la fácil automatización de los cálculos utilizando ordenadores acoplados a los cromatógrafos. Los principales inconvenientes son: su poca precisión, la necesidad de suponer siempre un equilibrio entre la concentración en sólido adsorbente y en el gas portador, y la necesidad de conocer con exactitud la cantidad inyectada con la microjeringa.

Los métodos frontales ofrecen las ventajas de dar una mayor exactitud que los métodos de elución y la facilidad de automatizar todo el proceso de cálculo. Sus principales inconvenientes son la necesidad de modificar el aparato comercial, pues no están previstos para el empleo de esta técnica, y la dificultad, en algunos casos, para determinar con exactitud el punto en que se alcanza el equilibrio del adsorbato entre el sólido adsorbente y el gas portador, o en el que la desorción se ha completado.

El método de elución sobre plató reúne las ventajas de los otros métodos, pero también sus inconvenientes. Se ha demostrado que deben tomarse especiales precauciones en la forma de operar, si se quiere obtener buena preci-

sión a altas concentraciones; por otra parte la aplicación de estas técnicas es complicada desde el punto de vista del método matemático que en ella se emplea.

Para la determinación de las isothermas de adsorción de diversos vapores orgánicos sobre las columnas capilares del vidrio se ha elegido el método frontal por puntos característicos, ya que con él se puede obtener la exactitud suficiente para un estudio preliminar, en un tiempo relativamente corto. Las isothermas sobre partículas de vidrio se realizaron por el mismo procedimiento, pero introduciendo correcciones que se describirán más adelante, para mejorar su exactitud.

III.3.1. Ecuación de cálculo.

La ecuación que relaciona el volumen de retención de una zona de concentración conocida con la cantidad adsorbida por el sólido a esa concentración, aplicable a cualquier método dinámico (54, 55 y 56), puede escribirse de forma general de la siguiente manera:

$$Q = \int f(V_c) dC \quad [3.5]$$

siendo Q la cantidad de sustancia adsorbida por el sólido y V_c el volumen de retención de una de concentración C del adsorbato en el eluyente.

La función f puede deducirse de un balance de materia en una zona elemental del adsorbente. Vamos a hacer este balance aplicandolo a nuestro sistema de cromato-

grafía gas-sólido.

Sea una columna cromatográfica con un adsorbente en su interior (en forma de relleno granular o simplemente la pared interior del tubo), en la que, en un instante determinado, se introduce un adsorbato, que se mezcla con el gas portador, originando una zona de concentración C . Esta zona es obligada a recorrer la columna cromatográfica a una velocidad constante u_0 , lo cual supone que no hay compresión del gas a lo largo de la columna y que la velocidad de esta zona es la misma en todos los puntos de la sección recta de la columna. Debido a las interacciones entre el sólido y el adsorbato a lo largo de la columna, se produce un fenómeno de adsorción de una parte de las moléculas, que son retenidas, mientras que el resto avanza hacia la salida de la columna. Transcurrido cierto tiempo estas moléculas vuelven a la fase gas; vamos a hacer dos suposiciones en este proceso de adsorción y desorción de las moléculas: por una parte, que no hay variación puntual de la temperatura en el lugar de adsorción debido a este proceso, y por otra que no hay suficiente variación del volumen de las moléculas de adsorbato, al pasar de una fase a otra, como para que el proceso de adsorción y desorción lleve aparejado una variación local de la velocidad de desplazamiento de la zona (efecto de sor

ción).

Sea un elemento de la columna de longitud dl , situado a una distancia l de la entrada de la columna (fig.III-1.) al que llega la zona de concentración en un tiempo t despues de haber sido inyectada en la columna. Supongamos que la zona de concentración C alcanza este elemento de la columna estableciendose inmediatamente el equilibrio del adsorbato entre el gas

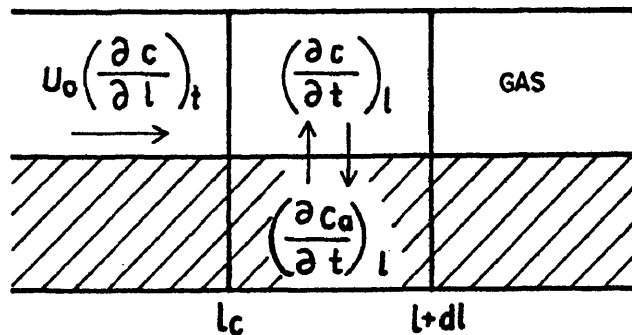


Fig. III. 1. Elemento de la columna en el que se considera el balance de materia.

portador y el sólido adsorbente, El balance de materia para esta zona elemental será el siguiente:

$$\left(\begin{array}{l} \text{velocidad de} \\ \text{llegada del} \\ \text{adsorbato} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{l} \text{velocidad de} \\ \text{adsorción del} \\ \text{adsorbato} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{l} \text{velocidad de} \\ \text{desorción del} \\ \text{adsorbato} \end{array} \right)$$

es decir:

$$-u_0 \left(\frac{\partial C}{\partial l} \right)_t dV_m = \left(\frac{\partial C}{\partial t} \right)_l dV_m + \left(\frac{\partial C_a}{\partial t} \right)_l dA_a \quad [3.6]$$

siendo C la concentración de la zona, C_a la concentración de la capa adsorbida, dV_m el volumen de gas en el elemento de la columna y dA_a la superficie de la capa de adsorbente en el elemento de la columna.

Supongamos que $(\partial C / \partial l)_t$, $(\partial C / \partial t)_l$ y $(\partial C_a / \partial t)_l$ son independientes de la posición del elemento de la columna; esto equivale a admitir que no hay difusión en la zona al pasar por la columna y que por tanto el volumen de retención de esta es debido solamente a las interacciones con el adsorbato. Por tanto la ecuación diferencial 3.6 puede integrarse a lo largo de la columna dando:

$$-u_o V_m \left(\frac{\partial C}{\partial l} \right)_t = V_m \left(\frac{\partial C}{\partial t} \right)_l + A_a \left(\frac{\partial C_a}{\partial t} \right)_l \quad [3.7]$$

si multiplicamos 3.7 por $(\partial t / \partial C)_l$ y recordamos que

$$(\partial C / \partial l)_t (\partial t / \partial C)_l = - (\partial t / \partial l)_C \quad [3.8]$$

podemos llegar a la siguiente expresión:

$$\frac{u_o V_m}{(\partial l / \partial t)_C} = V_m + A_a (\partial C_a / \partial C)_l \quad [3.9]$$

$(\partial l / \partial t)_C$ es la velocidad de desplazamiento a lo largo de la columna de la zona de concentración C (que representaremos por u_C) y $(\partial C_a / \partial C)_l$ es la pendiente de la isoterma en el punto l de la columna para una concentración C . Como se ha supuesto que los valores de las concentraciones son independientes de la posición del elemento en la columna:

$$\left(\frac{\partial C_a}{\partial C} \right)_1 = \frac{dC_a}{dC} \quad [3.10]$$

por tanto la ecuación 3.9 puede transformarse en:

$$A_a = \frac{V_m u_o - V_m u_c}{u_c (dC_a/dC)} \quad [3.11]$$

Además, se cumple que:

$$dQ = A_a dC_a = W dq \quad [3.12]$$

donde W es masa del adsorbente y q la cantidad adsorbida por unidad de masa de adsorbente.

Teniendo en cuenta 3.12, la ecuación 3.11 puede transformarse en:

$$\frac{dq}{dC_a} = \frac{V_m u_o - V_m u_c}{u_c (dC_a/dC) W} \quad [3.13]$$

y operando en 3.13:

$$\frac{dq}{dC} = \frac{V_m}{W} \left(\frac{u_o}{u_c} - 1 \right) = \frac{V_m}{W t_o} (t_c - t_o) = \frac{F (t_c - t_o)}{W} = \frac{V_c}{W} \quad [3.14]$$

donde F es el flujo del gas portador expresado en las condiciones de la columna, t_c es el tiempo de retención de la zona de concentración C , t_o es el tiempo de retención de un compuesto no retenido y V_c es el volumen de retención neto de la zona de concentración C .

Por integración de la ecuación 3.14 llegamos a:

$$q = \frac{1}{W} \int V_c dC = \frac{F}{W} \int (t_c - t_o) dC \quad [3.15]$$

Se ha llegado, por tanto, a una expresión para la función $f(V_c)$, que era lo que se buscaba. A partir de

esta ecuación podemos calcular los valores de la cantidad adsorbida por unidad de masa de adsorbente para cada valor de la concentración de la zona C , si conocemos el volumen de retención de esta.

En resumen, podemos decir que la ecuación 3.15 será válida si en nuestro sistema experimental se cumplen las siguientes condiciones:

1) No hay compresibilidad del gas en la columna. esto supone en la practica que la caída de presión a lo largo de la columna es muy pequeña.

2) La temperatura a lo largo de la columna es constante durante el experimento, lo cual quiere decir que son despreciables las variaciones puntuales de temperatura que se producen debido a la adsorción y a la desorción.

3) La velocidad de la zona de concentración C es constante a lo largo de la sección recta de la columna. Esto equivale a despreciar los efectos debidos a la viscosidad de la mezcla del gas portador y del adsorbato.

4) El efecto de sorción puede considerarse nulo.

5) El único factor que contribuye al volumen de retención de la zona de concentración C es la interacción entre el adsorbato y el sólido y se suponen despreciables frente a este factor los efectos de la difusión.

6) El equilibrio de reparto del adsorbato entre el gas portador y el sólido se logra instantaneamente. Por tanto se puede suponer que, cualquier punto del frente de adsorción o desorción representa un punto de equilibrio.

Ningún sistema experimental cumple ~~ex~~actly es tas seis condiciones. En la práctica los sistemas experimentales las cumplen más o menos bien, por lo que la ecuación 3.15 es una aproximación, tanto más válida, cuanto las condiciones experimentales se aproximen a las señaladas.

III.3.2. Ecuación de cálculo generalizada.

Para medir el volumen de retención de una zona de concentración C , se ha visto que un buen procedimiento es emplear el método frontal por puntos característicos. Este volumen de retención debería ser función única y exclusiva de las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente. Pero en la práctica hay otros dos factores que influyen sobre este volumen de retención: el efecto de difusión del soluto en el gas portador que se producen a lo largo de la columna y el efecto de sorción. Por otra parte, para dar una ecuación explícita del volumen de retención de la zona de concentración C hay que tener en cuenta que la mezcla del gas portador y del adsorbato se desvía de la ley de los gases ideales,

que el gas es comprensible, que la viscosidad de la mez
cla no es nula y que hay un efecto puntual de variación
de la temperatura debido a la adsorción y desorción del
adsorbato. Todos estos efectos han de ser tenidos en
cuenta en la ecuación que de el volumen de retención de
una zona de concentración C .

En la práctica los efectos antes citados causan
un error despreciable si la concentración de la zona es
muy pequeña, es decir si trabajamos en condiciones de
dilución infinita. Pero si se quiere trabajar en condi-
ciones de concentración finita (fracción molar del ad-
sorbato en el gas portador mayor que 0,1), la influen-
cia de los efectos citados es considerable.

La determinación de la isoterma de adsorción por
medio de la ecuación 3.15 proporciona, como se verá
más adelante, resultados suficientemente validos en sis-
temas que pretenden imitar las condiciones cromatográ-
ficas, tales como el estudio de la adsorción de la pa-
red interna de una columna capilar. Sin embargo, cuan-
do se trata de determinar otras magnitudes termodinámi-
cas (calores y entropias de adsorción, ...etc) a partir
de las isothermas, las aproximaciones supuestas en la
ecuación 3.15 , hacen que los valores de estas magnitu-
des esten afectados de un error considerable. En estos
casos, para determinar la isoterma de adsorción con ma-

por exactitud se ha empleado una ecuación generalizada del volumen de retención.

Diversos autores han tratado de dar una ecuación del volumen de retención en la que se tiene en cuenta varios de los efectos antes citados. Normalmente llegan a ecuaciones diferenciales que relacionan el volumen de retención de la zona C con la isoterma de retención o con su primera derivada, pero que no resultan fáciles de integrar numéricamente. Para deducir de ellas la isoterma de adsorción se recurre a un procedimiento aproximado de integración o a un procedimiento de ajuste utilizando ordenadores.

Entre estas ecuaciones hemos elegido la ecuación generalizada del volumen de retención a concentración finita de una zona de concentración C dada por Conder y Purnell (57), que permite llegar a una ecuación esplícita de la isoterma por un procedimiento aproximado, haciendo una serie de suposiciones fáciles de conseguir en un sistema experimental.

La ecuación generalizada del volumen de retención de una zona de concentración C , válida para trabajar a concentraciones finitas del adsorbato viene dada por:

$$V_R^o = V_M^o + W (1 - a j y_o) \left(\frac{\partial q}{\partial C} \right)_p = V_M^o + A_a (1 - a j y_o) \left(\frac{\partial C_a}{\partial C} \right)_p \quad [3.16]$$

Siendo :

V_R^0 = volumen de retención corregido de la zona de concentración C .

$V_M^0 = V_G + V_D^0 = V_G + j(p_i/p_o) V_{Di} + jV_{Do}$
(que representa el volumen muerto total co
rregido del sistema de medida, que esta com
puesto por el volumen de gas en la columna
(V_G), el volumen de las conexiones a la en
trada de la columna (V_{Di}) y el volumen de
las conexiones a la salida de la columna
(V_{Do}), todos ellos corregidos).

W = masa total de adsorbente en la columna.

q = cantidad de sustancia adsorbida por unidad de masa de adsorbente.

A_a = superficie total de adsorbente en la colum
na.

C_a = cantidad de sustancia adsorbida por unidad de superficie de adsorbente.

$$a = \frac{1 + k'(1 - y_o J_2^1)}{1 + k'(1 - y_o J_3^2)} \left[1 + \frac{2 y_o p_o B_{22} (1 - y_o J_2^1)}{R T} \right]$$

$$j = J_3^2 \left[1 + \frac{y_o^2 p_o B_{22} (J_3^2 - 1)}{R T} \right]$$

k' = factor de capacidad de la columna.

y_o = fracción molar del adsorbato en el gas por
tador para las condiciones de salida.

$$J_n^m = \frac{n}{m} \frac{(p_i/p_o)^m - 1}{(p_i/p_o)^n - 1}$$

p_i = presión a la entrada de la columna.

p_o = presión a la salida de la columna.

B_{22} = segundo coeficiente del virial para el adsorbato puro.

T = temperatura absoluta de la columna.

R = constante de los gases.

C = concentración de adsorbato en el gas portador en equilibrio con la cantidad adsorbida q .

P = presión media de la columna que viene dada por $J_3^4 p_o$.

La ecuación 3.16 ha sido deducida, de manera similar a la ecuación 3.9, a través de un doble balance de materia en un elemento de la columna: un balance de materia del adsorbato más el gas portador y un balance de materia del adsorbato del adsorbato sólo. Constituye una forma más rigurosa de la ecuación 3.1 ya que tiene en cuenta los siguientes efectos:

1) La fase gaseosa (portador + adsorbato) puede ser descrita con suficiente precisión, por una ecuación del tipo del virial

$$v = \frac{n R T}{p} \left(1 + \frac{B p}{R T} \right) \quad [3.17]$$

en lugar de la ecuación de estado del gas ideal.

2) El efecto de sorción influye sobre el volumen de retención.

3) El gas es compresible y por tanto la concentración de la zona puede variar a lo largo de la columna.

4) Existe una relación entre la isoterma y la presión que viene dada por:

$$(\partial q / \partial C)_p = E (1 + \eta_0 + \eta_1 P + \eta_2 P^2 + \dots) \quad [3.18]$$

La ecuación 3.16 sin embargo, sigue manteniendo las siguientes aproximaciones.

a) No existe difusión del frente antes de entrar en la columna y tampoco difusión del frente a lo largo de la columna. Estas condiciones pueden ser conseguidas mediante un buen diseño del aparato de medida.

b) La viscosidad de la mezcla no influye sobre el volumen de retención de la zona de concentración, C , como ha sido probado por Chen y Parcher (58).

c) El efecto del incremento de temperatura debido a la adsorción y a la desorción del adsorbato es muy pequeño en comparación con los otros efectos considerados.

La ecuación 3.16 es formalmente idéntica a la encontrada por Huber y Keulemans (59) y Littlewood (60) para dilución infinita. El término de la forma $(1 - a_j y_0)$, que no aparece en la dada por los autores citados, se

debe a que ha sido tenido en cuenta el efecto de sorción.

Hay que insistir en que este efecto es una de las mayores fuentes de error al trabajar a concentración finita y está originado por la diferencia entre los volúmenes molares del adsorbato en el gas portador y en la fase adsorbida. Una representación esquemática de este efecto se da en la figura III-2.

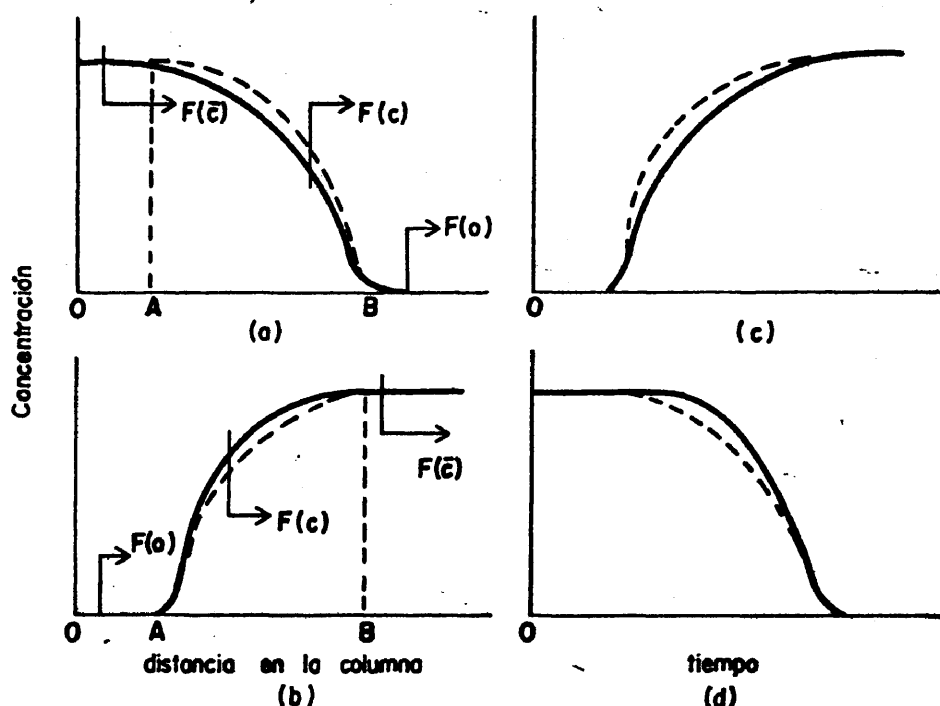


Fig. III. 2. El efecto de sorción. (a) y (b) el frente, en un instante dado, para la adsorción y desorción respectivamente. (c) y (d), cromatogramas correspondientes. El vector de flujo F indica que el flujo de una zona de soluto de fracción molar y aumenta al crecer y. — Frente que se observaría si la fase móvil se desplazara a un flujo constante, $F(0)$. --- Frente que se observa en la práctica.

Si no existe el efecto de sorción, todas las partes del frente se desplazarán por la columna a la misma velocidad ($F(0)$ en la figura), y el frente puede representarse por la curva continua. Si el efecto de sorción es grande, la adsorción y desorción del adsorbato originan variaciones de presión en las proximidades del frente, lo que da lugar a una variación local del flujo. El resultado es que en una zona de adsorción o de sorción AB, como la indicada en la figura III-2 (a)(b), existe un cambio progresivo del flujo de la fase móvil (adsorbato + gas portador) y el flujo a través de la zona de concentración C será función de la posición de ésta en el frente. La forma que posee el frente en la realidad, es la indicada por la línea de puntos. El resultado global es que, debido al efecto de sorción, hay una variación del flujo con la concentración, que se hace más importante cuanto mayor es esta. El resultado del efecto de sorción sobre el cromatograma se muestra en la figura III-2 (c)(d).

El efecto de sorción puede expresarse por la siguiente ecuación (61) (62) (63):

$$\frac{F(y)}{F(0)} = \frac{1 + k'}{1 + k'(1 - y)} \quad [3.19]$$

siendo $F(y)$ el flujo de una zona de fracción molar del soluto y , $F(0)$ el flujo del portador exento de ad-

sorbato y k' el factor de capacidad de la columna.

La forma explícita de la ecuación que da $q(C)$ se obtiene integrando 3.16 . La integración deberá adaptarse al método frontal por puntos característicos que ha sido utilizado para obtener el volumen de una zona de concentración C .

Se denomina "frente difuso" a aquel que se ensancha al pasar por la columna y sale de esta en un periodo dilatado de tiempo; se denomina "frente agudo" a aquel que mantiene a lo largo de su recorrido por la columna el ensanchamiento que tenía a la entrada de ésta y sale más o menos instantáneamente, dependiendo del ensanchamiento de entrada.

Para poder aplicar la ecuación 3.16 al método de análisis frontal por puntos característicos, se requiere un frente difuso. Esto es debido a que la ecuación 3.16 esta basada en la relación

$$(\partial v / \partial l)_C = - (\partial C / \partial l)_v / (\partial C / \partial v)_l \quad [3.20]$$

donde v es el volumen de gas que pasa a través de la zona de concentración C que se desplaza en la columna y que alcanza un punto situado a la distancia l de la entrada de la columna en un instante t . Para poder aplicar la relación 3.20 , esta ha de tomar un valor finito distinto de cero, cosa que solo se consigue si el numerador y el denominador de esa relación toma un valor fi-

nito distinto de cero. Esta condición solamente la cumplen los frentes difusos.

La integración de la ecuación 3.16 no puede hacerse para un caso general por las dificultades matemáticas que esto implica y además porque las funciones $k'(C)$ y $t_0(C)$ (ecuación del frente, donde t_0 es el tiempo de retención) no son conocidas "a priori". La integración sólo es posible si se suponen ciertas aproximaciones. El resultado es que la técnica experimental, debe de cumplir estas aproximaciones para obtener unos valores de $q(C)$ afectados de un error pequeño.

Las aproximaciones que se van a hacer son las siguientes.

(i) $\Delta p / p_0 \leq 0.05$, siendo $\Delta p = p_i - p_0$. Esto implica un tamaño de partícula, o un diametro interno de la columna capilar, suficientemente grande como para que la caída de presión en la columna cumpla esa condición. Esta suposición, nos ha obligado a trabajar siempre con partículas de vidrio en lugar de columnas capilares, ya que con estas no hemos podido conseguir una superficie suficientemente grande como para determinar $q(C)$ con precisión y tener al mismo tiempo una caída de presión suficientemente pequeña.

(ii) Si representamos por t_i el instante en que la zona C entra en la columna, debe de verificarse que

$t_i < \bar{t}_0$. Esto quiere decir que, el tiempo que tarde en llegar a la zona de concentración a la entrada de la columna, es despreciable frente a la retención de esta.

(iii) Debe de verificarse que $V_G \gg V_D^0$. Esta condición implica que el volumen extracolumna es mucho menor que el volumen muerto de la columna. Esto es fácil de conseguir en la práctica, con una cuidadosa construcción del aparato de medida.

(iv) Debe de verificarse que $V_R^0 > V_G$. Esta condición debe cumplirse para que el volumen de retención puede ser medido con cierta precisión, e implica que $k > 1$.

(v) En la ecuación 3.19 se supone que la variación de k' con C afecta muy poco a $F(y)$.

(vi) Se supone que el valor de $(p_0 B_{22}) / (R T) = \theta$, es suficientemente pequeño para que θ^2 sea despreciable frente a la unidad.

Vamos ahora a integrar la ecuación 3.16, teniendo en cuenta estas aproximaciones.

Sea v_G el volumen muerto por unidad de longitud de columna y w un cierto parámetro relacionado con la cantidad de adsorbente en la columna (masa de adsorbente por unidad de longitud de la columna o superficie de adsorbente por unidad de longitud de la columna). Una zona de concentración \bar{C} alcanza la salida de la columna l_0 , en el instante t_0 . Sean $+\mu$ (en un experimento de

adsorción) y $-\mu$ (en un experimento de desorción), las cantidades de adsorbato en el instante \bar{t}_0 entre el punto l_0 y un punto en el interior o en el exterior de la columna (según estamos en un experimento de adsorción o desorción) donde $C=0$. En la figura III-3 se representa el perfil de frente difuso $C(l)$ en el instante \bar{t}_0 , para un experimento de adsorción y desorción; en ambos casos μ está relacionado con el area rayada. Glueckaüf (64a) ha demostrado que

$$\mu = - \int_0^{\bar{C}} [v_G C + w q(P)] dl \quad [3.21]$$

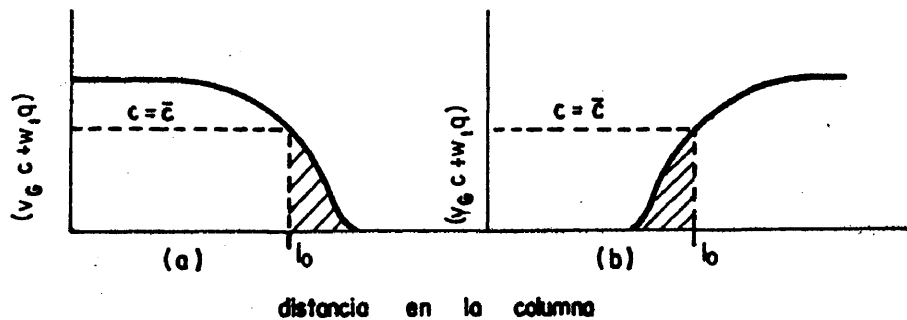


Fig. III. 3. Frente difuso en el instante t_0 . (a) Frente de adsorción, (b) frente de desorción.

Por integración parcial se tiene:

$$[v_G \bar{C} + w \bar{q}(P)] l_0 = \int_0^{\bar{C}} \left[v_G + w \left(\frac{\partial q}{\partial C} \right)_P \right] l dC + \int_0^{\bar{C}} [v_G C + w q(P)] dl \quad [3.22]$$

Para poder utilizar esta ecuación vamos a transformar el primer sumando del lado derecho en una integral que contenga términos similares a los que se encuentran en la ecuación 3.16. Para simplificar la notación utilizaremos a $j y_o = \psi$.

$$\int_0^{\bar{c}} \left[v_{G^+} + w \left(\frac{\partial q}{\partial C} \right)_P \right] l \, dC = \int_0^{\bar{c}} \frac{1}{1-\psi} \left[v_{G^+} + w(1-\psi) \left(\frac{\partial q}{\partial C} \right)_P \right] l \, dC - \int_0^{\bar{c}} \frac{\psi}{1-\psi} v_{G^+} l \, dC \quad [3.23]$$

sustituyendo 3.21 y 3.23 en 3.22 se llega a:

$$l_o w \bar{q}(P) = \int_0^{\bar{c}} \frac{1}{1-\psi} \left[v_{G^+} + w(1-\psi) \left(\frac{\partial q}{\partial C} \right)_P \right] l \, dC - \int_0^{\bar{c}} \frac{\psi}{1-\psi} v_{G^+} l \, dC - l_o v_G \bar{c} - \mu \quad [3.24]$$

A partir de 3.16 puede llegarse a:

$$\left[v_G + w(1-\psi) \left(\frac{\partial q}{\partial C} \right)_P \right] l_o = V_R^o - V_D^o = j(t_o - t_i) F_c(Y_3^2) - V_D^o \quad [3.25]$$

siendo $Y_3^2 = j y_o$ el valor promedio que toma y_o a lo largo de la columna. El valor de $F_c(Y_3^2)$ se deduce a partir de $F(0)$, expresado en condiciones de temperatura y presión ambientes, utilizando la ecuación 3.19; por esto, haciendo $p_o = P$, por la condición (i), y representando por T_F la temperatura absoluta ambiente, la ecuación anterior puede transformarse en:

$$\left[v_G + w(1-\psi) \left(\frac{\partial q}{\partial C} \right)_P \right] l_o = j(t_o - t_i) \frac{T}{T_F} F(Y_3^2) - V_D^o \quad [3.26]$$

Antes de introducir 3.26 en 3.24 vamos a deducir

las relaciones de l_0 con l y de y_3^2 con Ψ , para poder expresar todo en función de la misma variable. Se supone que la velocidad es constante a lo largo de la columna y que se cumplen las condiciones (i) y (iii). Una zona de concentración \bar{C} que pasa por la entrada de la columna en el instante t_i y por la salida de la columna en el instante t_o recorre una longitud l_0 ; mientras que una zona, C , que ha entrado en la columna en el instante t_i y que pasará en el instante t_o por la salida, habrá recorrido una distancia l cuando la zona \bar{C} llega a l_0 . Por tanto, se cumplirá que

$$\frac{l}{l_0} = \frac{t_o - t_i}{t_o - t_i} \quad [3.27]$$

Para relacionar $F(y_3^2)$ con $F(\Psi)$ es necesario relacionar y_3^2 con Ψ . Recordando las expresiones de a y j queda:

$$\frac{\Psi}{y_3^2} = \frac{a j y_o}{y_o J_3^2} = \frac{1+k'(1-y_o J_2^1)}{1+k'(1-y_o J_3^2)} \left[1 + \frac{2y_o p_o B_{22}(1-y_o J_2^1)}{R T} \right] J_3^2 \left[1 + \frac{y_o^2 p_o B_{22}(J_3^2-1)}{R T} \right] \quad [3.28]$$

Según (i), $J_2^1 \approx J_3^2$, por tanto la ecuación anterior conduce a:

$$\frac{\Psi}{y_3^2} = 1 + \frac{2y_o p_o B_{22}(1-y_o J_2^1)}{R T} + \frac{y_o^2 p_o B_{22}(J_3^2-1)}{R T} + 2 \left(\frac{p_o B_{22}}{R T} \right)^2 y_o^3 (1-y_o J_2^1)(J_3^2-1) \quad [3.29]$$

Según (vi), $(p_0 B_{22}/RT)^2$, es despreciable frente a los demás términos dando lugar a la expresión:

$$\frac{\Psi}{Y_3^2} = 1 + \frac{y_0 p_0 B_{22}}{R T} \left[2(1-y_0 J_2^1) + y_0 (J_3^2 - 1) \right] = 1 + y_0 \theta \left[2 - 2y_0 J_2^1 + y_0 J_3^2 - y_0 \right] \quad [3.30]$$

Como según (i) $J_3^2 \approx 1$, la ecuación 3.30 puede transformarse en:

$$\frac{\Psi}{Y_3^2} = 1 + 2 y_0 \theta (1 - y_0) \quad [3.31]$$

De la ecuación 3.19 puede deducirse que:

$$\frac{F(Y_3^2)}{F(\Psi)} = \frac{1 + k'(1 - \Psi)}{1 + k'(1 - Y_3^2)} \quad [3.32]$$

Si se verifica que $k' > 1$, la ecuación 3.32 puede transformarse en:

$$\frac{F(Y_3^2)}{F(\Psi)} \approx \frac{1 - \Psi}{1 - Y_3^2} \quad [3.33]$$

Sustituyendo en 3.33, Y_3^2 y Ψ por sus valores, y como se cumplen las suposiciones (i) y (vi) podemos llegar a:

$$\begin{aligned} \frac{F(Y_3^2)}{F(\Psi)} &= \frac{1 - a_j y_0}{1 - J_3^2 y_0} = \frac{1 - [J_3^2 y_0 + 2 y_0 \theta (1 - y_0)] J_3^2 y_0}{1 - J_3^2 y_0} = \\ &= \frac{1 - y_0 - 2 y_0^2 \theta (1 - y_0)}{1 - y_0} = 1 - 2 y_0^2 \theta \quad [3.34] \end{aligned}$$

Si la suposición (i) es cierta, $a \approx 1$ y $j \approx J_3^2 \approx 1$, cumpliéndose que

$$F(Y_3^2) = (1 - 2 y_0^2 \theta) F(\psi) \approx (1 - 2 \psi^2 \theta) F(\psi) \quad [3.35]$$

Multiplicando 3.26 por 3.27 queda:

$$\left[v_G + w(1-\psi) \left(\frac{\partial q}{\partial C} \right)_P \right]_1 = j (\bar{t}_0 - t_i) \frac{T}{T_F} F(Y_3^2) - v_D^0 \frac{\bar{t}_0 - t_i}{t_0 - t_i} \quad [3.36]$$

Para obtener $F(Y_3^2)$ en función de un flujo medible, vamos a sustituir 3.35 en 3.19 y obtendremos:

$$F(Y_3^2) = (1 - 2 \theta \psi^2) \frac{1 + k'}{1 + k'(1-\psi)} F(0) \quad [3.37]$$

Sustituyendo en 3.36, introduciendo el valor obtenido en 3.24 y teniendo en cuenta que

$$l_0 w = W$$

$$l_0 v_G = V_G$$

nos queda:

$$W \bar{q}(P) = \int_0^{\bar{C}} \left[\frac{1}{1-\psi} j (\bar{t}_0 - t_i) \frac{T}{T_F} (1 - 2 \theta \psi^2) \frac{1 + k'}{1 + k'(1-\psi)} F(0) - v_D^0 \frac{\bar{t}_0 - t_i}{t_0 - t_i} \right] dC - \left[\int_0^{\bar{C}} \frac{\psi}{1-\psi} l_0 dC + l_0 \bar{C} \right] v_G - \mu \quad [3.38]$$

que puede transformarse en:

$$W \bar{q}(P) = j \frac{T}{T_F} (1+k') F(0) \int_0^{\bar{c}} \frac{\bar{t}_o - t_i}{1-\psi} \frac{1-2\theta\psi^2}{1+k'(1-\psi)} dC -$$

$$- v_G \left[l_o \bar{c} + \int_0^{\bar{c}} \frac{\psi}{1-\psi} l dC \right] - v_D^o \bar{c} \frac{\bar{t}_o - t_i}{t_o - t_i} - \mu \quad [3.39]$$

El valor de v_D^o suele ser muy pequeño si el sistema experimental está bien construido; por tanto, no se comete mucho error al poner:

$$v_D^o \bar{c} \frac{\bar{t}_o - t_i}{t_o - t_i} \approx v_D^o$$

La ecuación 3.39 puede escribirse abreviadamente así:

$$W \bar{q}(P) = j \frac{T}{T_F} (1+k') F(0) I_1 - I_2 - \mu \quad [3.40]$$

siendo:

$$I_1 = \int_0^{\bar{c}} \frac{\bar{t}_o - t_i}{1-\psi} \frac{1-2\theta\psi^2}{1+k'(1-\psi)} dC$$

$$I_2 = v_G \left[l_o \bar{c} + \int_0^{\bar{c}} \frac{\psi}{1-\psi} l dC \right] + v_D^o$$

Dando valores numéricos reales a los términos I_1 , I_2 y μ , se ha comprobado que siempre $I_1 \gg I_2$ y $I_2 \gg \mu$.

Si se verifica la suposición (ii), $\bar{t}_0 \gg t_i$, y la integral I_1 puede aproximarse por:

$$I_1 = \frac{1}{y_0} \int_0^{\bar{y}_0} (\bar{t}_0 - t_i) dy_0 \int_0^{\bar{c}} \frac{(1 - 2\theta\psi^2) dC}{(1-\psi)[1+k'(1-\psi)]} \quad [3.41]$$

Como I_2 es muy pequeña en comparación con I_1 , se comete poco error si hacemos $1 \approx 1_0$ I_2 se puede aproximar a:

$$I_2 \approx V_G \int_0^{\bar{c}} \left(1 + \frac{\psi}{1-\psi}\right) dC + V_D^0 \quad [3.42]$$

y como:

$$V_M^0 = j V_M = V_G + V_D^0$$

podemos poner sin mucho error

$$I_2 = j V_M \int_0^{\bar{c}} \frac{dC}{1-\psi} \quad [3.43]$$

Para evaluar I_1 e I_2 , es necesario correlacionar las variables ψ y C . Una buena ecuación es la dada por Conder y Purnell (57)

$$\psi = \frac{C a j R T}{p_0} \left(1 + \frac{\psi^2 B_{22} p_0}{a j R T}\right) \quad [3.44]$$

A partir de la ecuación anterior, si se cumplen las suposiciones (i) y (vi) se puede llegar a

$$dC = \phi (1 - 2\theta\psi^2) d\psi \quad [3.45]$$

siendo $\phi = p_0 / ajRT$.

Sustituyendo 3.45 en 3.41 obtenemos:

$$I_1 = \frac{\phi}{\bar{y}_0} \int_0^{\bar{y}_0} (\bar{t}_0 - t_i) dy_0 \int_0^{\bar{c}} \frac{(1 - 2\theta\psi^2)^2}{(1-\psi)[1+k'(1-\psi)]} d\psi \quad [3.46]$$

Desarrollando la ecuación anterior por el binomio de Newton y teniendo en cuenta la suposición (vi), nos queda:

$$I_1 = \frac{\phi}{\bar{y}_0} \int_0^{\bar{y}_0} (\bar{t}_0 - t_i) dy_0 \left[\int_0^{\bar{c}} \frac{d\psi}{(1-\psi)[1+k'(1-\psi)]} - 4\theta \int_0^{\bar{c}} \frac{\psi^2 d\psi}{(1-\psi)[1+k'(1-\psi)]} \right] \quad [3.47]$$

La integración de esta ecuación conduce a:

$$I_1 = \frac{\phi}{\bar{y}_0} \int_0^{\bar{y}_0} (\bar{t}_0 - t_i) dy_0 \left[\ln \left(1 + \frac{\bar{\psi}}{(1+k')(1-\bar{\psi})} \right) + G \right] \quad [3.48]$$

Por comodidad llamaremos, de aquí en adelante

$$G = \frac{3 p_0 B_{22}}{RT} \sum_{z=3}^{\infty} \left\{ \frac{\bar{\psi}^z}{z} \left[\left(\frac{k'}{1+k'} \right)^{z-2} - 1 \right] \right\} \quad [3.49]$$

Para integrar I_2 tendríamos que seguir un procedimiento análogo a I_1 , pero como $I_2 \ll I_1$ no se comete mucho error si hacemos

$$dC = \phi d\psi$$

lo que equivale a despreciar las imperfecciones del gas en la ecuación 3.47.

Sustituyendo esta ecuación en 4.43 e integrando se llega a:

$$I_2 = - \frac{V_M P_0}{a R T_F} \ln (1 - \bar{\Psi}) \quad [3.50]$$

Nos queda todavía por calcular el valor de μ que viene expresado por:

$$\mu = \frac{P_0}{R T_F} \int_0^{\bar{y}_0} y_0 F(y_0) dt_0 \quad [3.51]$$

Esta integral no es más que una forma de expresar el area rayada de la figura III-3 suponiendo que la contribución debida a las imperfecciones del gas es despreciable frente al valor de I_1 . El término $F(y_0) dt_0$ representa el volumen de gas (adsorbato + portador) que ha pasado por la zona y_0 , a la salida de la columna, en un tiempo dt_0 .

La ecuación 3.51 no puede ser expresada en función de términos medibles sobre el registro del frente, pues to que $F(y_0)$ aparece en el integrando. Para evitar esto se va a adoptar el artificio de definir un flujo $F(\bar{y}_0^*)$ constante de forma que:

$$\int_0^{\bar{y}_0} y_0 F(y_0) dt_0 = F(\bar{y}_0^*) \int_0^{\bar{y}_0} y_0 dt_0 \quad [3.52]$$

Sustituyendo este valor en 3.51 e integrando por partes, obtenemos:

$$\mu = \frac{P_0 F(\bar{y}_0^*)}{R T_F} \int_0^{\bar{y}_0} (\bar{t}_0 - t_0) dy \quad [3.53]$$

Necesitamos una ecuación que nos permita calcular \bar{y}_0^* a partir de datos medibles. Esto lo podemos hacer a partir de la ecuación 3.52 ; aplicando la ecuación 3.19 a 3.52 nos queda:

$$\int_0^{\bar{y}_0} \frac{y_0 dt_0}{1+k'(1-y_0)} = \frac{1}{1+k'(1-\bar{y}_0^*)} \int_0^{\bar{y}_0} y_0 dt_0 \quad [3.54]$$

Si conocemos la función $t_0(y_0)$ podemos calcular la integral que aparece en la ecuación 3.54 , pero esa función no es más que la ecuación de la curva que representa el frente del cromatograma. Esta curva puede ser representada con suficiente aproximación por una línea recta para valores de y_0/\bar{y}_0 bajos (siendo \bar{y}_0 la fracción molar que representa la máxima concentración en el frente). A medida que y_0/\bar{y}_0 se aproxima a la unidad la elección de la función $t_0(y_0)$ se va haciendo más crítica si se quiere obtener un buen resultado. Si representamos $t_0(y_0)$ como una ^vcurva de tercer orden obtenemos el valor:

$$\bar{y}_0^* = 0.8 \bar{y}_0 \quad [3.55]$$

La aproximación de suponer la curva del cromatograma como una función cúbica conduce a un error compendido entre el 0 y el 1% para un valor de $y_0/\bar{y}_0 \approx 0,5$.

Las expresiones de I_1 y μ , contienen términos que se pueden calcular a partir de datos sacados directamente de adsorción o de desorción. En la figura III-4

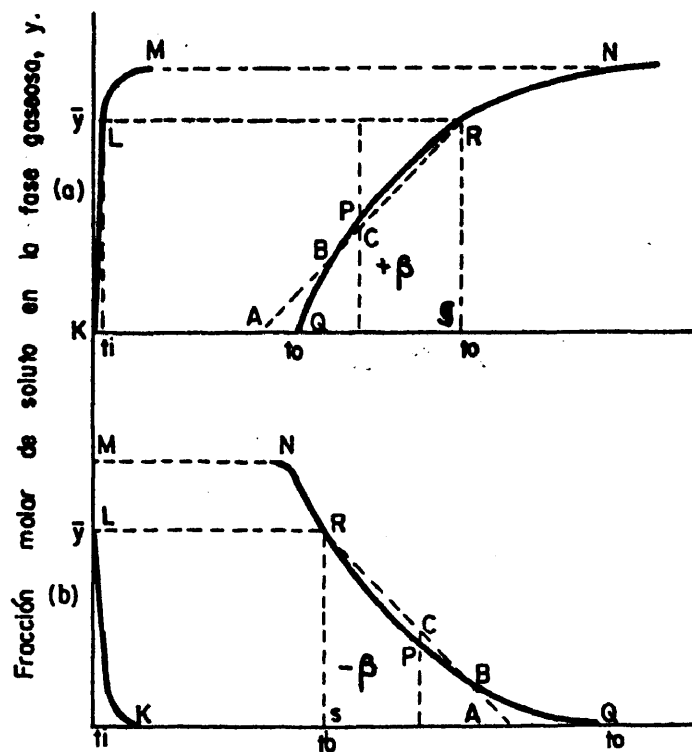


Fig. III. 4. Cromatograma para el análisis frontal por puntos característicos obtenido con dos detectores, uno a cada lado de la columna; (a) cuando el frente de adsorción es difuso; (b) cuando el frente de desorción es difuso. En cada caso KLM es el frente a la entrada de la columna y QBPRN es el frente de salida.

se representa en superimposición el registro del frente a la entrada y a la salida de la columna. Sea α el area

KLRPBQ, y β , el area \pm SRPBQ (el signo + corresponde al frente de adsorción y el - al frente de desorción). Sea h , la altura RS sobre el papel (que se supone directamente proporcional a \bar{y}_0) y s la velocidad del papel del registro. Las integrales que intervienen en las ecuaciones 3.48 y 3.53 se pueden expresar por:

$$\int_0^{\bar{y}_0} (\bar{t}_0 - t_i) dy_0 = (\alpha + \beta) \bar{y}_0 / h s \quad [3.56]$$

$$\int_0^{\bar{y}_0} (\bar{t}_0 - t_0) dy_0 = \beta \bar{y}_0 / h s \quad [3.57]$$

Sustituyendo estas integrales en las ecuaciones 3.48 y 3.53 e introduciendo el resultado junto con 3.50 en 3.40, llegamos a:

$$W \bar{q}(P) = j \frac{T}{T_F} (1+k') F(0) \frac{p_0}{a j R T \bar{y}_0} \frac{(\alpha + \beta) \bar{y}_0}{h s} \left[\ln \left(1 + \frac{\bar{\psi}}{(1+k')(1-\bar{\psi})} \right) + G \right] + \frac{V_M p_0}{a R T_F} \ln(1 - \bar{\psi}) - \frac{p_0 F(\bar{y}_0^*)}{R T_F} \frac{\beta \bar{y}_0}{h s} \quad [3.58]$$

Según 3.19 y 3.55 podemos poner:

$$F(\bar{y}_0^*) = \frac{1 + k'}{1 + k'(1 - 0.8 \bar{y}_0)} F(0) \quad [3.59]$$

Simplificando términos, sacando factor común en 3.58 y sustituyendo $F(\bar{y}_0^*)$ por su valor según 3.59 llegamos a:

$$\bar{q}(P) = \frac{p_0}{W R T_F} \left\{ \frac{(\alpha + \beta)(1+k') F(0)}{a h s} \left[\ln \left(1 + \frac{\beta \bar{\psi}}{(1+k')(1-\bar{\psi})} \right) + G \right] + \frac{V_M}{a} \ln(1 - \bar{\psi}) - \frac{y_0}{h s} \frac{1 + k'}{1 + k'(1 - \bar{y}_0^*)} F(0) \right\} \quad [3.60]$$

Esta es la ecuación explícita, que da la cantidad adsorbida en función de la concentración de adsorbato en el gas portador (o cualquiera de sus formas equivalentes: fracción molar, presión parcial y presión parcial relativa).

El error con que se obtiene el valor $\bar{q}(P)$ a partir de la ecuación 3.60 procede de las seis suposiciones que se han hecho para llegar a esa ecuación.

En la tabla III-1, se da una estimación del error con el que obtiene $q(P)$, en función del valor que toman ciertas magnitudes.

En la práctica ΔP , V_D^0 y t_i , toman valores inferiores a los indicados en la tabla III-1. La condición $V_G < 0.1 V_R^0$ depende del sistema adsorbato-adsorbente empleado y de la temperatura a la que se mide la isoterma.

El valor de k' puede ser estimado con suficiente precisión a partir de la ecuación:

$$k' = \frac{V_R^0 - V_G}{V_G} \quad [3.61]$$

donde V_G puede determinarse sin mucho error a partir del volumen de retención de un compuesto no retenido a la temperatura de trabajo.

TABLA III-1

Error de la cantidad adsorbida, $q(P)$, que se obtiene aplicando la ecuación de cálculo 3.60.

Magnitud	Valor de la magnitud	Error de $q(P)$
ΔP	$< 0.05 p_o$	$< 1\%$
V_G	$< 0.1 V_R^o$	$< 1\%$
V_D^o	$< 0.2 V_G$	$< 1\%$
t_i	$< 0.1 t_o$	$< 1\%$

El error que se obtiene al suponer que θ es muy pequeño, y que por tanto el gas no se aparta mucho de la idealidad, es despreciable desde el punto de vista práctico; esta suposición no influye sobre $\bar{q}(P)$, pues las aproximaciones que con ella se hacen se engloban en G , que toma un valor muy pequeño.

En la práctica, el mayor valor de \bar{y}_o que se alcanza es aproximadamente 0,2; esto nos permite hacer $a \approx 1$,

$j \approx J_3^2$ y $G = 0$ sin cometer mucho error. En estas condiciones, se desarrollan en serie los logaritmos neperianos que aparecen en la ecuación 3.60 tomando sólo hasta el término en x^2 . Haciendo esto, la ecuación 3.69 se transforma en:

$$\bar{q}(P) = \frac{p_o \bar{y}_o}{WRT_F} \left[\frac{(\alpha + \beta) J_3^2 F(0)}{h s (1 - J_3^2 \bar{y}_o)} \left(1 - \frac{J_3^2 \bar{y}_o}{2 (1 + k') (1 - J_3^2 \bar{y}_o)} \right) - V_M^o \left(1 + \frac{J_3^2 \bar{y}_o}{2} \right) - \frac{\beta (1 + k') F(0)}{h s [1 + k' (1 - 0.8 \bar{y}_o)]} \right] \quad [3.62]$$

donde W es la cantidad de adsorbente (masa de adsorbente en la columna en gramos o superficie total del adsorbente contenido en la columna en metros cuadrados), R constante de los gases en mmHg x ml x $^{\circ}\text{K}^{-1}$ x mol^{-1} , T_F la temperatura ambiente en $^{\circ}\text{K}$, J_3^2 es denominado factor de James-Martin, $F(0)$ es el flujo del gas exento de adsorbato a la temperatura y presión ambientes en ml/min, \bar{y}_o es la fracción molar a la salida de la columna, k' es el factor de capacidad estimado por medio de la ecuación 3.61, $V_M^o = V_D^o + V_G$ es el volumen de retención corregido de un compuesto no retenido en las condiciones de trabajo y expresado en ml, h es la altura correspondiente a \bar{y}_o sobre el registro del frente expresado en mm y s es la velocidad del papel del registrador en mm/min, Si empleamos las unidades antes citadas, $\bar{q}(P)$ se obtiene en moles por unidad de adsorbente (moles/gr si W se ex-

presa en gramos o moles/m² si se expresa en metros cuadrados).

El valor de \bar{y}_0 que interviene en las ecuaciones, puede calcularse sin necesidad de calibrar el detector siempre que trabajemos en su zona lineal. El valor de $\bar{\bar{y}}_0$ (fracción molar en las condiciones de salida para la máxima concentración alcanzada), viene dado por:

$$\bar{\bar{y}}_0 = \frac{p_{2s}^0}{p_A} \quad [3.63]$$

donde p_{2s}^0 es la presión del adsorbato a la temperatura a la que se encuentra el saturador (se supone despreciable la corrección de la presión de vapor con la presión en las condiciones de trabajo) y p_A es la presión del saturador. El valor de \bar{y}_0 vendrá dado por:

$$\bar{y}_0 = \frac{p_{2s}^0}{p_A} \frac{h(\bar{y}_0)}{h(\bar{\bar{y}}_0)} \quad [3.64]$$

siendo $h(\bar{y}_0) \equiv h$ la altura sobre el registro del frente que corresponde a \bar{y}_0 y $h(\bar{\bar{y}}_0)$ la altura sobre el registro del frente que corresponde a $\bar{\bar{y}}_0$ (máximo del frente).

III.4. Superficie específica

La superficie específica del soporte sólido posee gran importancia cuando este soporte se utiliza directamente como adsorbente en cromatografía de adsorción. En este caso, los volúmenes de retención de los compo-

nentes de la mezcla que se desea separar son directamen
te proporcionales al area total del adsorbente. En cro-
matografía de reparto, su influencia es mucho menor so-
bre los volúmenes de retención, que se ven influidos por
ella solamente en el caso de columnas ligeramente impreg-
nadas de fase líquida. Sin embargo, su influencia sobre
la eficacia de la columna puede ser considerable, ya que,
cuanto mayor sea la superficie del soporte, la misma can
tidad de fase líquida estará más repartida sobre la mis
ma, dando un espesor de la película menor, lo que facili
ta la transferencia de materia desde la fase estaciona-
ria a la fase móvil.

En este trabajo se plantea, además, la necesidad de
conocer los valores del area superficial de los vidrios
utilizados pues resulta imprescindible para la determi-
nación de las cantidades de vapor adsorbidas por unidad
de superficie, la fracción de monocapa ocupada por una
determinada cantidad de sustancia adsorbida, y los pará
metros termodinámicos relacionados con ella.

Las muestras que se utilizan en este trabajo son
partículas de vidrio de superficie específica muy peque
ña. Este tipo de material plantea problemas en la medi-
da de su superficie específica. Un repaso de la biblio-
grafía sobre el tema permite ver que este problema no
puede resolverse de forma precisa con los sistemas clá-

sicos de medida (volumétrico y gravimétrico); si se quiere llegar a un valor correcto de la superficie específica hay que recurrir a la técnica dinámica, e incluso con esta se plantean un buen número de dificultades al aplicarla a muestras de tan pequeña superficie específica.

III.4.1. Fundamento teórico y ecuación de cálculo.

El fundamento de la medida de superficies específicas por el método dinámico es la ecuación de Brunauer, Emmett y Teller (64).

Estos autores observaron que en muchos casos la adsorción de un gas o de un vapor por un sólido no tenía lugar en monocapa, como predecía la teoría de Langmuir (65), sino que una vez completada una monocapa del adsorbato otras moléculas eran adsorbidas formando nuevas capas sobre la primera. Esto quería decir que la energía de adsorción del sólido no se compensaba con la primera capa de moléculas adsorbidas, sino que iba más allá de ésta y nuevas moléculas podían adsorberse sobre esta primera capa de adsorbato. Por ésto adoptaron un modelo de adsorción en multicapas. Brunauer, Emmett y Teller supusieron que el modelo propuesto por Langmuir es válido para cada una de las capas y mediante un tratamiento cinético, análogo al de este autor, llegaron a la siguiente ecuación para la isoterma de adsorción:

$$\frac{x}{v(1-x)} = \frac{1}{v_m C} + \frac{C-1}{v_m C} x \quad [3.65]$$

siendo $x = p/p_0$ (relación entre presión de adsorbato y presión de saturación de adsorbato a la temperatura a que tiene lugar la adsorción), v el volumen de adsorbato adsorbido expresado en condiciones normales, v_m es la cantidad de adsorbato expresada en condiciones normales, necesaria para formar una monocapa sobre el adsorbente. C es considerada como una constante que viene expresada por:

$$C = (a_1 g/b_1) \exp \left[(E_1 - E_L)/RT \right] \quad [3.66]$$

siendo a_1 , b_1 , y g constantes, E_1 la energía de adsorción de la primera capa y E_L la energía de adsorción de las capas superiores a la primera, que debe coincidir con el calor de liquefacción del adsorbato.

Experimentalmente se pueden determinar los valores de v que corresponden a cada valor de x . A partir de estos podemos representar $[x/v(1-x)]$ frente a x , que debe de dar una línea recta cuya pendiente es $(C-1)/v_m C$ y cuya ordenada en el origen es $1/v_m C$.

En la práctica se comprueba que para muchos de los sistemas adsorbato-adsorbente estudiados, sólo se encuentra una línea recta en el intervalo de valores de x comprendido entre 0,05 y 0,35, para el cual el valor de C permanece constante como presupone la teoría. Para otros valores de x , el valor de C no puede considerarse como una constante. Esto es debido a que el modelo de B.E.T.

no tiene en cuenta las interacciones entre una molécula y las vecinas en la monocapa; como consecuencia el término $E_1 - E_L$ no es constante sino que varía con la cantidad adsorbida. Goats y Hatch (66), basandose en argumentos termodinámicos, dedujeron una ecuación para la isoterma de adsorción similar a 3.65, donde C viene dada por:

$$C = \exp \left[-(\Delta F_1^0 - \Delta F_L^0) / RT \right] \quad [3.67]$$

siendo ΔF_1^0 y ΔF_L^0 la energía libre de Gibbs para la primera capa y para la siguiente, respectivamente. A la vista de esta ecuación y de 3.65, el término C puede considerarse compuesto por una parte entrópica y por otra parte entálpica que varían independientemente con la cantidad adsorbida. Brunnauer y col. (67), basandose en un argumento semejante al utilizado por Graham (68) para la ecuación de Langmuir, dedujeron que las variaciones de estas dos partes pueden compensarse mutuamente dando lugar a un valor constante de C.

A partir de la recta obtenida al representar la ecuación 3.65, podemos determinar el volumen de adsorbato necesario para formar una monocapa sobre la superficie del adsorbente. Este valor nos permite conocer la superficie específica del sólido a partir de la ecuación siguiente:

$$S_s = \frac{v_m S_o}{W} \quad [3.68]$$

donde S_0 es el area ocupada por un ml. de adsorbato y W es el peso de la muestra.

Para determinar el valor de S_0 es necesario conocer el area σ , ocupada por una molécula sobre la superficie del sólido. Este ha sido uno de los aspectos del método más estudiado. Brunauer y Teller (69) han determinado el area de la molécula de adsorbato a partir de la densidad del líquido mediante la ecuación:

$$\sigma = 4 \cdot 0.866 \left(\frac{M}{4 N d \sqrt{2}} \right)^{2/3} \quad [3.69]$$

siendo M la masa molecular del adsorbato, N el número de Avogadro y d la densidad del adsorbato líquido. Se ha observado que esta ecuación no es siempre válida, puesto que emplearla equivale a suponer un determinado tipo de empaquetamiento para las moléculas del adsorbato sobre el sólido; este empaquetamiento es función de la molécula adsorbida, de la superficie adsorbente y de la temperatura (70). De una manera general debe considerarse a σ como una constante para cada sistema adsorbato-adsorbente, que debe deducirse a partir de una superficie específica de valor conocido. Para esto se utiliza como adsorbato de referencia el N_2 a la temperatura del nitrógeno líquido; como valor de la superficie ocupada por esta molécula en estas condiciones, se toma el de $16,2 \text{ \AA}^2$, que se deduce de la ecuación 3.69 .

Los valores de la superficie ocupada por la molécula de adsorbato, se toman de tal manera que el valor de la superficie específica del sólido con ellos obtenida coincida con la que se obtiene para el mismo sólido utilizando N_2 como adsorbato (71). La manera en que debe entenderse el valor de σ ha sido dada por Gregg y Sing (72) en los términos siguientes: "Parece que en general, σ es solamente un parámetro para la conversión del volumen de la monocapa en la superficie específica; no es igual a la sección de la molécula adsorbida, aunque está claramente relacionada con esta cantidad".

III.4.2. Método dinámico para la medida de superficies específicas.

Eggertsen y Nelsen (73) fueron los primeros en aplicar un método dinámico para la medida del volumen de nitrógeno adsorbido por la superficie de un sólido.

El método descrito por estos autores consistía en hacer pasar sobre la muestra una corriente de helio y nitrógeno de composición conocida. Una vez que el flujo estaba estabilizado se enfriaba la muestra a la temperatura del nitrógeno líquido, produciéndose la adsorción del nitrógeno de la mezcla. Un detector de conductividad térmica, cuyas células de medida y referencia estaban situadas antes y después de la muestra, permitían conocer la diferencia de composición del gas a la entrada y

a la salida de esta. La disminución de nitrógeno en el flujo de gas debido a la adsorción era registrada como un pico, a partir del cual podía conocerse la cantidad de nitrógeno adsorbida sobre el sólido. Cambiando la composición de la mezcla en la corriente de gas, obtenían distintas cantidades adsorbidas. Las ecuaciones 3.65 y 3.68 les permitían conocer la superficie específica del sólido.

Posteriormente, el aparato de Eggertsen y Nelsen ha sido mejorado por diversos investigadores para obtener resultados cada vez más precisos. En los últimos años, la necesidad de medir sólidos de pequeña superficie específica, ha permitido demostrar que con el método dinámico se puede llegar a determinar superficies de hasta $0,01 \text{ m}^2/\text{gr}$.

Las fuentes de error del método dinámico pueden reducirse a tres:

- a) No linealidad del detector.
- b) Variación del flujo y temperatura de la mezcla durante la adsorción y desorción del nitrógeno.
- c) Difusión térmica en el seno de la mezcla.

A continuación se describen cada una de estas fuentes de error:

- a) No linealidad del detector. En el trabajo original, Eggertsen y Nelsen (73) suponen que el detector

es lineal y que su respuesta permanece constante al variar la composición de la mezcla. Realmente esto nunca se cumple, según se ha comprobado (74) (75). Para eliminar estos errores hay que hacer un calibrado del detector en el margen de composiciones y flujos de la mezcla de helio y nitrógeno en los que se va a trabajar.

b) Variación del flujo y temperatura de la mezcla durante la adsorción y desorción del nitrógeno. Esta fuente de error es debida a la forma de operar propia de la técnica. La muestra pasa bruscamente de la temperatura ambiente a la temperatura del nitrógeno líquido, lo que origina la contracción del gas que se encuentra en contacto con la muestra, alterando totalmente el flujo a través de ella.

Si esta alteración de flujo llega al detector, puede originar una señal que se superpondría a la del nitrógeno, disminuyendo la precisión con la que esta podría ser medida. El mismo efecto, pero de signo opuesto, tendria lugar al calentar la muestra desde la temperatura del nitrógeno líquido hasta la ambiente. Por otra parte, la llegada al detector de una corriente de gas a temperatura diferente a la de éste, puede originar una modificación de la señal del nitrógeno.

Para evitar esto se ha sugerido (73) (74) (75)
(76) (77) (78) (79) utilizar grandes volúmenes muer

tos entre la muestra y el detector, que estabilizan la temperatura de la mezcla y que impiden la llegada del nitrógeno al detector hasta que el flujo no esté estabilizado.

c) Difusión térmica en el seno de la mezcla. Numerosos autores (75) (76) (77) (79) (80) (81) (82) han puesto de manifiesto que una posible fuente de error en el método dinámico, es la variación de concentración que tiene lugar a lo largo del radio de la columna (debida a la diferente velocidad de difusión de los componentes de la mezcla), cuando se cambia bruscamente la temperatura de la muestra.

Este efecto tiene especial interés en el caso de muestras de pequeña superficie específica, puesto que la señal debida a la alteración de composición (señal perturbadora) llega a ser comparable a la señal originada por el nitrógeno adsorbido o desorbido.

Kouřilova y Krejčí (81) han hecho un estudio detallado del fenómeno de difusión. Estos autores encuentran dos tipos de difusión. Una difusión radial, originada por la diferencia de temperaturas entre el centro y la pared de la columna que contiene la muestra, producida al introducir o sacar ésta del baño de nitrógeno líquido y otra longitudinal, que se origina en la zona de la columna próxima a la superficie libre del nitrógeno

no líquido, en la que existe constantemente un gradiente longitudinal de temperatura. Es evidente que la primera difusión variará con el tiempo transcurrido desde el cambio de temperatura, mientras que la segunda permanece constante. Estas difusiones originan variaciones de concentración en el gas.

Por otra parte, siempre existirá la difusión producida por el gradiente de velocidades entre el centro y las paredes de la columna en su sección transversal, que será más patente cuanto mayor sea el volumen de huecos de la misma.

El resultado global de los tres efectos es que la concentración del gas que abandona la columna en el momento de calentarla o de enfriarla, no es constante. Si esta variación de concentración alcanza al detector puede dar lugar a una señal perturbadora que se superpondrá al pico del nitrógeno, impidiendo conocer con precisión su superficie.

Los autores antes citados, estudian la influencia que tienen sobre el tamaño de esta señal perturbadora el flujo de la mezcla, el volumen libre enfriado y la composición de la mezcla. En líneas generales las conclusiones a las que llegan son las siguientes:

Si estudiamos la influencia del flujo de la mezcla sobre el tamaño de la señal perturbadora R , manteniendo

constante el volumen libre enfriado y la composición de la mezcla, vemos que el comportamiento es distinto durante el calentamiento que durante el enfriamiento. Durante el calentamiento la señal perturbadora disminuye al aumentar el flujo F , según una ecuación del tipo:

$$R = a F^{-1}$$

(siendo a una constante para cada forma de la columna). Durante el enfriamiento el valor de la señal perturbadora varia según la ecuación:

$$R = b e^{-nF}$$

(siendo b y n dos constantes para cada forma de la columna); este resultado quiere decir que si aumentamos el flujo la señal perturbadora aumenta hasta llegar a un máximo a partir del cual comienza a disminuir; el valor del flujo para el que tiene lugar este máximo varía según la forma de la columna y la composición de la mezcla.

Si se mantiene constante el flujo y la composición de la mezcla y se varía el volumen libre enfriado, V_D , la señal perturbadora aumenta con este según la ecuación

$$R = m V_D^q$$

donde m y q son dos constantes características del tipo de columna.

Por último, para un volumen libre enfriado constante y un flujo constante, la perturbación aumenta con el contenido de nitrógeno en la mezcla.

III.5. Calor de adsorción.

El calor de adsorción es la magnitud termodinámica que describe desde un punto de vista cuantitativo las interacciones entre el adsorbente y el adsorbato, Su valor se puede deducir de las isothermas de adsorción, como se expone a continuación.

III.5.1. Cambio de la energía potencial y cinética en el proceso de adsorción.

Una molécula de adsorbato en la fase vapor posee un valor de su energía potencial distinto al que tendría sobre la superficie del adsorbente; la diferencia depende de las interacciones entre las moléculas de adsorbato y la superficie del adsorbente, es decir, de la naturaleza química de ambas. Además, las moléculas de adsorbato poseen cierta energía cinética debida a su movimiento de traslación, rotación y vibración, que es independiente de la energía potencial tanto en la fase vapor como en la fase adsorbida. La energía total puesta en juego en el proceso de adsorción es la suma de la energía cinética y de la variación de la energía potencial.

Supongamos que una molécula diatómica es adsorbida por un sólido. En el estado de vapor, la molécula posee tres grados de libertad de translación, dos de rotación y uno de vibración. En el proceso de adsorción la variación de energía potencial sigue el proceso ABC, indicado

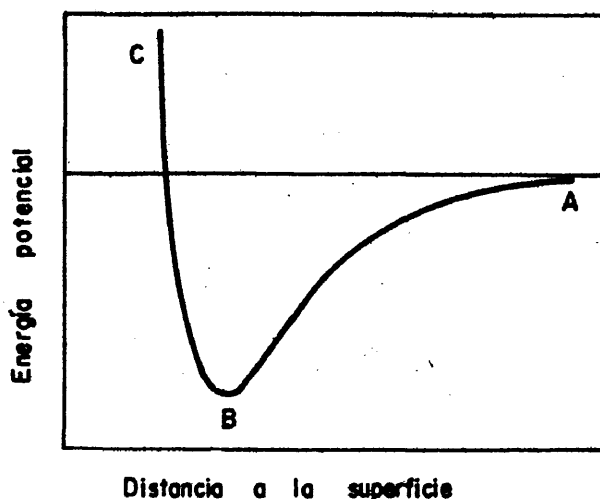


Fig. III. 5. Variación de la energía potencial de una molécula al ser adsorbida por un sólido.

en la figura III-5. La molécula puede volver a su estado original, indicado por el camino CBA, a menos de que pierda energía cinética por choque con otra molécula o con la superficie. La energía perdida se desprende en forma de calor.

La molécula permanecerá en la fase adsorbida, hasta que por colisión gane la energía cinética suficiente como para escapar del pozo de potencial (B) originado por la superficie.

La molécula en la fase adsorbida puede tener dos

grados de libertad de translación o ninguno, y al desorberse ganará uno o tres grados de libertad consumiendo energía del sistema. Uno o dos de los grados de libertad de rotación pueden verse disminuidos en la adsorción, que serán de nuevo ganados al desorberse, originando una variación de energía del sistema. La vibración interna de la molécula es probable que no sea afectada por la adsorción.

Otro factor que puede contribuir al cambio energético, es la fuerza de atracción ejercida por la moléculas que se encuentran ya adsorbidas por el sólido. Su presencia aumenta el potencial de adsorción de la molécula en la fase vapor; cuanto mayor sea el número de moléculas adsorbidas mayor será el efecto, por tanto este factor es función de la superficie ya cubierta.

Si se considera que el proceso de adsorción se realiza en condiciones isotérmicas y de forma aislada, el cambio de energía que tiene lugar viene dado por el calor diferencial de adsorción, que puede expresarse por:

$$q^{dif} = (P_g^{ad} + P_a^m) - E_a^{vib} - \Delta E^{tr} - \Delta E^{rot} \quad [3.70]$$

siendo P_g^{ad} el máximo valor de la energía potencial para el sistema adsorbato-adsorbente, P_a^m la contribución a la energía potencial de las moléculas ya adsorbidas, E^{vib} es la energía de vibración promedio de la molécula ya adsorbida, ΔE^{tr} es la variación de la energía de

translación en el proceso de adsorción y ΔE^{rot} es la variación de energía de rotación que se produce al adsorberse la molécula.

El calor diferencial de adsorción, mide la energía necesaria para arrancar una molécula que se encuentra en su estado vibracional promedio bajo la fuerza de atracción del sólido y de sus vecinas y llevarla a un punto situado a una distancia infinita del sólido, y la energía equivalente a los grados de libertad de las moléculas ganados al desorberse ésta.

El valor del calor diferencial de adsorción no puede obtenerse experimentalmente de una manera directa, sino que debe de obtenerse a través de otros calores de adsorción. Experimentalmente se obtienen los calores isostéricos de adsorción, isotérmicos y adiabáticos, según que el proceso transcurra a volumen constante, temperatura constante o que se realice sin intercambio de calor con el medio exterior respectivamente.

III.5.2. Calor isostérico de adsorción.

La ecuación de definición del calor isostérico de adsorción se puede obtener aplicando una ecuación del tipo Clausius-Clapeyron al proceso de adsorción; de esta manera se llega a la ecuación:

$$q^{\text{st}} = R T^2 \left(\frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_{\bar{q}(P)} \quad [3.71]$$

siendo p la presión parcial, T la temperatura absoluta del proceso, $\bar{q}(P)$ la cantidad adsorbida y R la constante de los gases.

La relación entre el calor isostérico de adsorción y el calor diferencial de adsorción (83a) viene dada por:

$$q^{\text{dif}} = q^{\text{st}} - R T \quad [3.72]$$

siendo T la temperatura a la que se produce la adsorción y R la constante de los gases.

El valor de q^{st} puede calcularse por medio de la ecuación 3.71 ; $(\partial \ln p / \partial T)_{\bar{q}(P)}$ es la pendiente de la recta que representa el logaritmo neperiano de la presión parcial, para un valor constante de la cantidad adsorbida, frente a la temperatura; este valor puede deducirse de la gráfica que representa las isotermas de adsorción para cada sistema adsorbato-adsorbente a varias temperaturas. Se ha comprobado que tres isotermas que difieren 10°C conducen a valores suficientemente fiables del calor de adsorción.

Ros y Olivier (84a) han estimado, que por este procedimiento el valor del calor isostérico de adsorción puede obtenerse con una precisión comprendida entre el 1% y el 3%, dependiendo de la zona de la isoterma en la que se haya tomado $\bar{q}(P)$.

Capítulo IV. Parte experimental

IV.1. Vidrio utilizado.

El vidrio utilizado en este trabajo ha sido el pyrex comercial. Sus características más interesantes se presentan en la Tabla IV-1. Las variaciones de unos lotes a otros son pequeñas, a pesar de lo cual se han empleado muestras de vidrio del mismo lote para todo el estudio de los calores isostéricos de adsorción. De esta manera se evitan posibles errores debidos a la toma de muestra.

TABLA IV-1
=====

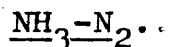
Propiedades del vidrio pyrex comercial. (Densidad = 2.23 g/ml).

Composición química (% en peso)		Temperaturas características (°C)	
Sílice	80.0	Contracción	515
Anhidrido bórico	13.0	Recocido	555
Alúmina	2.2	Reblandecimiento	820
Potasa	1.1	Trabajo	1260
Sosa	3.5		

A lo largo de todo el trabajo, el vidrio pyrex se ha utilizado en diferentes formas. Los estudios de microscopía electrónica se han realizado sobre pequeñas placas, sometidas previamente a tratamiento con mezcla $\text{NH}_3\text{-N}_2$. Los estudios de difracción de rayos X se han hecho sobre

vidrio porfirizado (60). En los estudios de adsorción, se han empleado partículas de 0,60-0,75 mm. de diámetro y tubo capilar de vidrio obtenido por estirado a partir de varilla comercial.

IV.2. Tratamiento del vidrio pyrex con la mezcla



Aunque basicamente el tratamiento del vidrio por la mezcla $\text{NH}_3\text{-N}_2$ siempre ha consistido en hacer pasar esta sobre el vidrio a la temperatura deseada, la forma práctica en que esto se ha llevado a cabo difiere según que el vidrio se encuentre en forma de partículas, de placas o se quiera tratar la pared interna de un capilar.

Los dos gases empleados en el tratamiento son de gran pureza. Se ha puesto especial cuidado en que su contenido en H_2O fuera lo menor posible para evitar una reacción de hidrólisis en la superficie del vidrio.

A continuación describiremos la forma en que se ha realizado el tratamiento para cada tipo de muestra.

IV.2.1. Tratamiento de partículas de vidrio pyrex con la mezcla $\text{NH}_3\text{-N}_2$.

Como vidrio de partícula se ha empleado en todos los casos vidrio pyrex comercial.

Las partículas de vidrio se han obtenido por molienda de éste en mortero de hierro. De esta molienda se ha obtenido el tamaño de partículas deseadas por tamizado.

El vidrio, del tamaño deseado, se introdujo en un horno tubular sobre una navecilla de porcelana Pitágoras. Una vez cerrados herméticamente los extremos del tubo se pasó una corriente de $\text{NH}_3\text{-N}_2$ en la proporción 3/1. Se ha tenido especial cuidado de hacer pasar la corriente de $\text{NH}_3\text{-N}_2$ antes de calentar el horno, para desplazar todo el aire que pudiera haber en su interior. La velocidad de calentamiento ha sido de $10^\circ\text{C}/\text{mi.}$ hasta alcanzar la temperatura a que se realiza el tratamiento (variable en cada caso). Una vez alcanzada esta temperatura, el tratamiento se ha prolongado durante tres horas. Transcurrido este tiempo, el horno se ha enfriado a una velocidad de $1^\circ\text{C}/\text{min.}$ sin dejar de pasar en ningún momento la corriente de $\text{NH}_3\text{-N}_2$.

IV.2.2. Tratamiento de las placas de vidrio pyrex con la mezcla $\text{NH}_3\text{-N}_2$.

Para estudiar el tratamiento por microscopia electrónica se han preparado pequeñas placas ($10 \times 5 \times 3 \text{ mm}$) de vidrio pyrex.

El tratamiento de estas con la mezcla $\text{NH}_3\text{-N}_2$ se ha realizado de forma completamente análoga a la de las partículas.

IV.2.3. Tratamiento de columnas capilares con la mezcla $\text{NH}_3\text{-N}_2$.

El tratamiento de las columnas capilares se ha rea

lizado durante el proceso de estirado del tubo.

Para preparar la columna capilar se ha utilizado una máquina comercial similar a la descrita por Desty (86). Aunque la temperatura del horno varía de unas veces a otras, se ha estimado que la temperatura de estirado ha sido de unos 800-850°C.

El tratamiento de la pared interior del capilar se ha llevado a cabo de la manera siguiente: una mezcla de $\text{NH}_3\text{-N}_2$ en la proporción 3/1 se hizo llegar al tubo de vidrio pyrex mediante un capilar de acero inoxidable cuyo extremo estaba situado a unos 5 cm. del horno de estirado. Al calentar el vidrio para estirarle en capilar, se produce el tratamiento con amoniaco. De esta manera se han conseguido hasta 75 m. de columna capilar cuya pared interior está tratada con la mezcla $\text{NH}_3\text{-N}_2$.

Se ha comprobado que la distancia del extremo del capilar metálico al horno es bastante crítica, pues si esta es mayor que la indicada la eficacia del tratamiento se reduce mucho, mientras que si es menor el tratamiento es muy profundo y el vidrio llega a hacerse quebradizo y difícil de manejar.

El flujo de la mezcla ha sido en todos los casos de 40 ml./min., pues se ha comprobado que el efecto que produce el tratamiento a flujos distintos de éste, es semejante al que provoca un acercamiento o alejamiento

de la punta del capilar metálico de la entrada del horno de estirado. Es decir, un flujo superior a 40 ml./min. provoca un tratamiento excesivamente profundo sobre los capilares, mientras que un flujo inferior a este provoca un tratamiento demasiado débil.

Se ha elegido en todos los casos la proporción de la mezcla de $\text{NH}_3\text{-N}_2$ de 3/1 para evitar, en la medida de lo posible, la descomposición del amoniaco.

IV.3. Medida de la superficie específica de las partículas de vidrio.

Se ha seguido basicamente el método propuesto por Eggertsen y Nelsen (73), modificado para tratar de eliminar las perturbaciones producidas al enfriar la muestra, que se describen en el apartado V.

El aparato descrito por estos autores, consta de las siguientes partes: un sistema de purificación y regulación del caudal de los gases, (nitrógeno y helio), otro sistema que permite su mezcla en las proporciones deseadas, un sistema calibrador del detector de conductividad térmica y un portamuestras.

La necesidad de utilizar gases muy puros, obliga a someterlos a una eliminación previa de impurezas, fundamentalmente agua, que provocan importantes errores en la determinación de la superficie específica. Para ello se han intercalado "trampas" rellenas de Tamiz Molecular

13 \AA y de pentóxido de fósforo.

La regulación del caudal se realiza independientemente para cada uno de los gases. Consta de un regulador de presión Perkin Elmer, cuyo rango óptimo de trabajo coincide con las presiones que deben utilizarse, una válvula de aguja, que actúa como primer paso y un regulador de caudal Brooks ELF 8944 como control fino.

El sistema de mezclado de gases utilizado ha sido el descrito por Angely y col. (83). El gas minoritario se introduce en el centro de la corriente del mayoritario mediante una cámara de mezclado concéntrica. A continuación, la mezcla pasa por un tubo de cobre relleno de bolas de vidrio de 3 mm. de diámetro, donde se homogeiniza. De esta manera se consigue la estabilidad suficiente para trabajar en la zona en la que la ecuación 3.65 es lineal. Se ha comprobado que el funcionamiento del mezclador es correcto a caudales comprendidos entre 10 y 30 ml./min.

La medida de la variación de composición de la mezcla durante la determinación, se realiza con un detector de conductividad térmica (Perkin Elmer mod. F 11). La célula de referencia está conectada a la salida del mezclador y la de medida está instalada en serie con el porta-muestras y la válvula de calibrado del detector. La diferencia de las señales queda recogida en un registrador

Perkin Elmer mod. 056.

El sistema de calibrado consiste en una válvula de inyección de gases situada inmediatamente antes del por tamuestras, para reproducir lo más exactamente posible las condiciones de desorción del nitrógeno. La cuidado sa medida del volumen interno de la válvula y de los tu bos empleados para introducir las muestras de nitrógeno, permiten obtener un calibrado del detector suficientemen te fiable.

El portamuestras utilizado ha sido un tubo de vidrio en forma de U, de 10mm. de diámetro interior, cuyos extre mos están soldados a dos pequeños tubos de vidrio de 1,5 mm. de diámetro interior, que tienen como objeto la unión cómoda y rápida al aparato. Se descartó el portamuestras metálico por la gran rugosidad que presentaría su pared interior, y que podría ocasionar errores apreciables en las medidas de la superficie.

Las partículas de muestra inferiores a 0,2 mm. provocan caídas de presión en el portamuestras suficientemen te elevadas para que el mezclador no funcione en condicio nes aditivas, por lo que se eligieron tamaños superiores para realizar la experiencia.

Por último, para evitar perturbaciones debidas a las oscilaciones de flujo, se intercalan en el circuito dos tubos, de elevado volumen muerto (5 y 13 cm^3 . respectiva

mente), detrás de la célula de referencia y delante de la célula de medida, que actúan como amortiguadores de las fluctuaciones.

Las experiencias realizadas con el montaje descrito no fueron satisfactorias por lo que, con base en la teoría expuesta en III.4.2. y en las experiencias que se describirán en el Capítulo V., se introdujeron las siguientes modificaciones en el aparato:

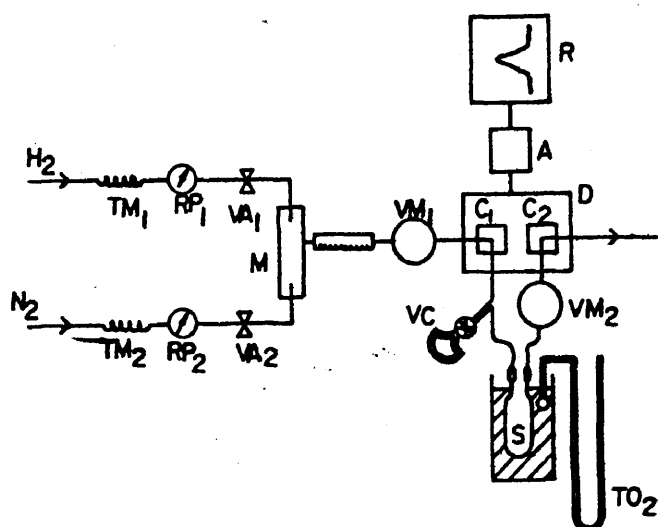
a) Introducción de un volumen muerto de 500 cm^3 . entre el mezclador y la célula de referencia.

b) Supresión del volumen muerto de 5 cm^3 . existente entre la célula de referencia y la válvula de inyección de gases.

c) Sustitución del volumen muerto de 13 cm^3 . situado delante de la célula de medida por otro de 40 cm^3 .

Con estas modificaciones se obtuvieron señales netas del pico de nitrógeno. El esquema completo del aparato se muestra en la Fig. IV.1. La Fig. IV.2. presenta el aspecto general del mismo y la Fig. IV.3. la vista parcial del mezclador y el volumen muerto de 500 cm^3 .

Para poder emplear la ecuación 3.65 en el cálculo de la superficie específica, hay que conocer previamente la presión de saturación del adsorbato a la temperatura de adsorción, el área del pico que representa la cantidad de N_2 adsorbido y la relación entre este área y el volu-



TM	Purificador tamiz molecular	M	Mezclador
D	Detector de conductividad termica	C	Filamentos
RP	Reguladores de presion	A	Amplificador
VA	Valvula de agua	R	Registrador
	TO ₂		Termometro de oxigeno
	VC		Valvula de calibrado
	S		Muestra
	VM ₁		Volumen muerto (500 ml)
	VM ₂		Volumen muerto (40 ml)

Fig. IV. I. Esquema general del aparato utilizado para la medida de superficies específicas.

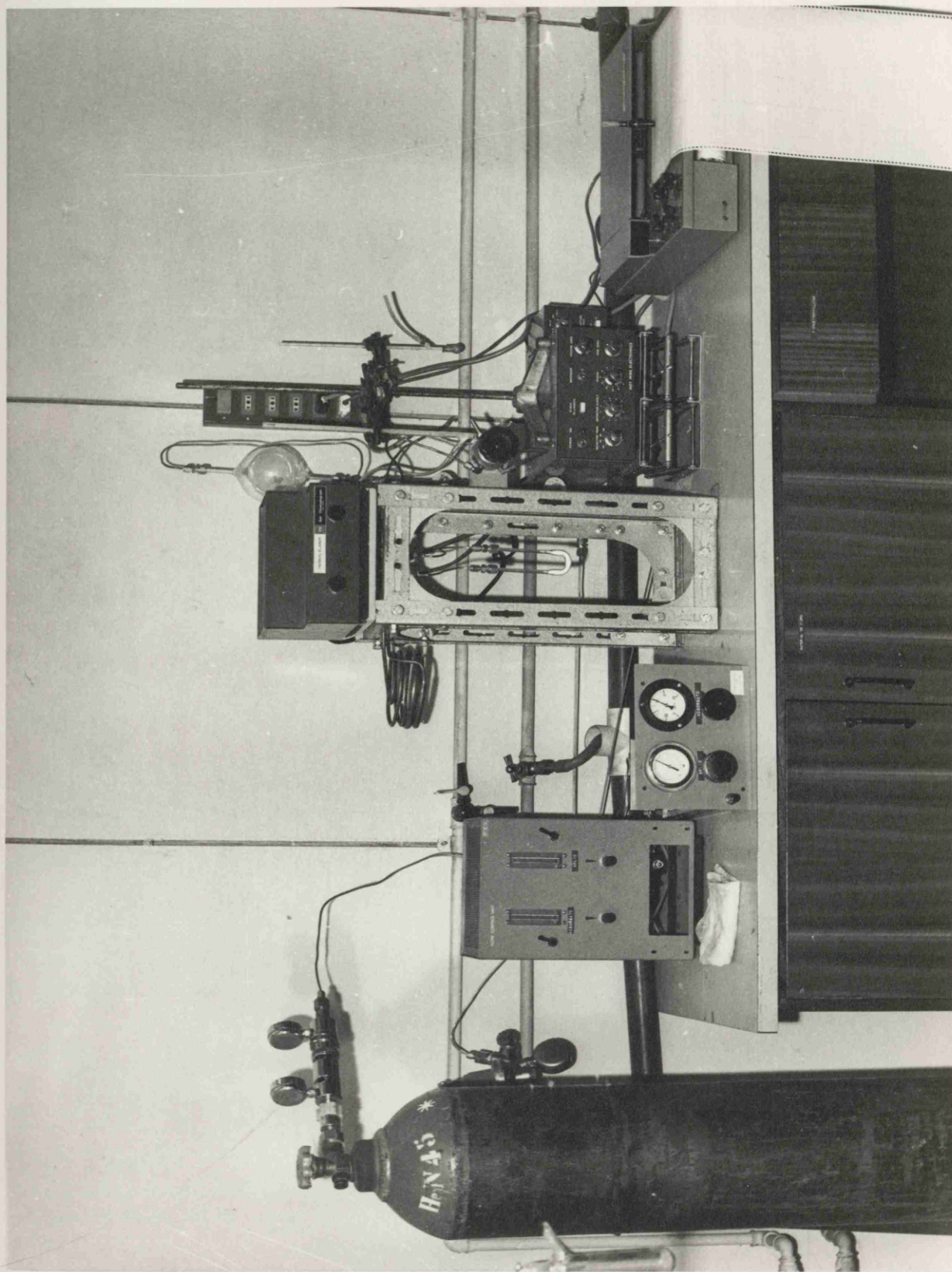


Fig. IV.2. Vista general del aparato.

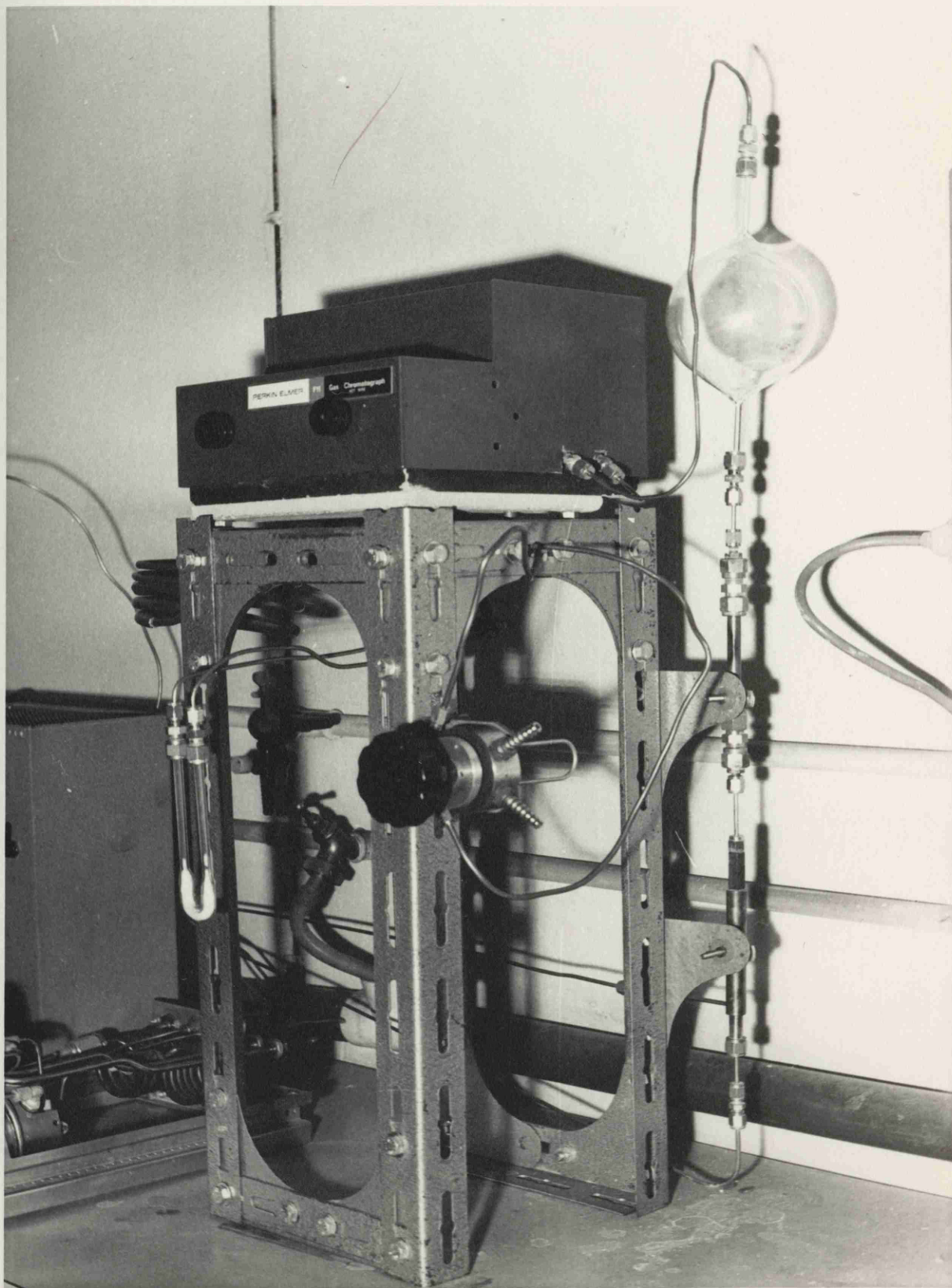


Fig. IV.3. Vista parcial. Mezclador y volumen muerto de 500 ml.

men de gas adsorbido. A continuación describimos los mé todos utilizados para su evaluación.

IV.3.1. Presión de saturación del adsorbato.

Para conocer la presión de saturación del adsorbato, ha de conocerse en primer lugar la temperatura de ebulli ción del nitrógeno líquido empleado como baño termostáti co, pues ésta varía con el tiempo debido al oxígeno de la atmósfera que se disuelve en él poco a poco.

Mediante la teoría de errores, (ver Capítulo V), se estimó que para conocer la superficie específica con un error del 2-3% era necesario conocer la temperatura del nitrógeno líquido con una precisión de $\pm 0,1^{\circ}\text{K}$.

Para conocer la temperatura con esta precisión, he mos elegido un termómetro de presión de vapor de oxígeno, por ser fácil de construir en el laboratorio y no preci sar calibrado. Consiste en un recipiente de vidrio que contiene el oxígeno, conectado con un manómetro de mercu rio que permite conocer en todo momento la presión del oxígeno en su interior. Si se desea una buena precisión con este aparato, es necesario que las paredes del tubo del manómetro y el mercurio esten muy limpios; además es necesario que el oxígeno empleado sea de gran pureza.

Para la construcción del termómetro se utilizó mercurio tridestilado; el tubo interior se limpió a vacío (10^{-4} mm. Hg.) y alta temperatura durante varias horas

y el oxígeno se obtuvo por descomposición térmica de oxido de mercurio rojo de gran pureza. Para la medida de la columna de mercurio en el manómetro se ha empleado un catetómetro capaz de apreciar 0,02 mm. de altura; la lectura manométrica se ha corregido a 0°C. Los valores de la presión barométrica se han reducido a 0°C y se han corregido para la gravedad estandar.

Para conocer la temperatura a partir de los datos de presión de vapor de oxígeno, se han elegido, entre las múltiples ecuaciones encontradas en la bibliografía, la dada por Muijlwijk, Mousse y Van Dijk (84).

Esta ecuación establece que:

$$\lg P = 28.901847 - 10.534702 \lg T + 0.01932948 T -$$

$$- \frac{667.85576}{T} + \frac{1937.538}{T^2} \quad [4.1]$$

donde P viene expresada en mm.Hg. y T en °K.

Para relacionar la temperatura con la presión de saturación del nitrógeno, se ha empleado la ecuación de Armstrong (85) que viene dada por:

$$\lg p_0 = 6.49594 - \frac{255.821}{T - 6.600} \quad [4.2]$$

donde p_0 se expresa en mm.Hg y T en °K.

IV.3.2. Determinación del area del pico de nitro-

geno.

Mediante la teoría de errores se vió que la precisión con que era necesario conocer el area del pico de nitrógeno para obtener el valor de la superficie específica, con la precisión prevista, era del 1%. Para conseguir ésto se ha recurrido al método de integración de Simpson (85), tomándose en todas las medidas un intervalo de integración de 1 mm.

Se ha encontrado que en estas condiciones la precisión del método es del 0,5%. Esta precisión es del mismo orden de magnitud que la obtenida con los integradores electrónicos y puede ser empleado, con ventaja, sobre los demás métodos de integración, cuando no se disponga de este aparato.

IV.3.3. Calibración del detector.

El detector ha sido calibrado por medio del sistema descrito anteriormente. La temperatura del detector y la corriente a los filamentos, han sido elegidos de manera que la respuesta fuese elevada para disminuir el error relativo.

En la Tabla IV-2 se dán las ecuaciones de las rectas de calibrado para las distintas fracciones molares de nitrógeno en helio a las que se trabaja. Puede comprobarse que las condiciones de trabajo utilizadas están en la zona lineal del detector.

TABLA IV-2

Calibrado del detector de conductividad térmica.

Fracción molar de N ₂ en la mezcla.	Ecuación		Coeficiente de correlación
	V (ml)	A(mm ²)	
0.114	V = 0.00006038 A + 0.00534569		0.9998
0.170	V = 0.00006845 A - 0.00504500		0.9999
0.257	V = 0.00007954 A - 0.00117355		0.9993
0.316	V = 0.00008783 A - 0.00233082		0.9999

IV.4. Medida de las isothermas de adsorción de vapores orgánicos sobre columnas capilares de vidrio pyrex.

Las isothermas de adsorción sobre columnas capilares de vidrio se han determinado siguiendo el método frontal por puntos característicos. El aparato utilizado ha sido un cromatógrafo Perkin Elmer mod. 900, con detector de ionización de llama, modificado convenientemente.

Se ha instalado una válvula de cuatro pasos, como in

dica la Fig. IV-4, que permite el paso por la columna de gas portador puro (nitrógeno) o gas portador saturado de vapor del adsorbato.

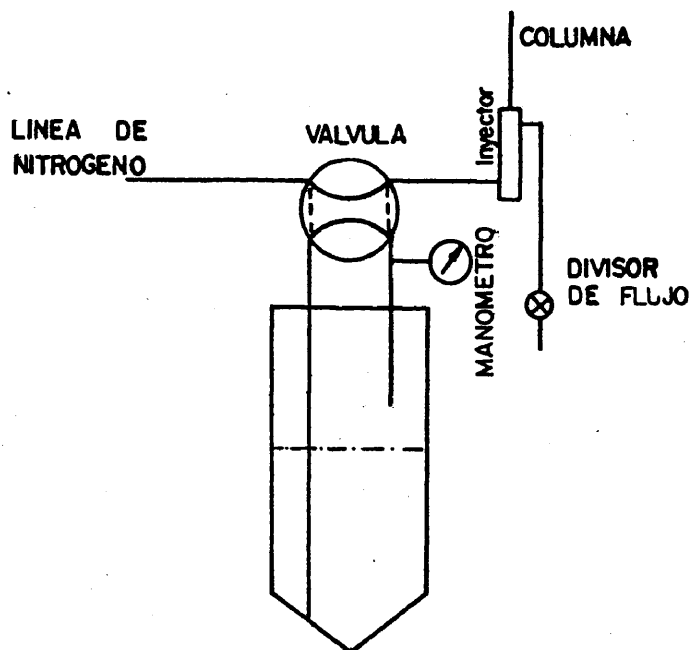


Fig. IV. 4. Esquema del saturador y del sistema de introducción de muestra.

El saturador se encuentra termostatzado mediante una corriente de líquido, enfriada en un criostato que proporciona una regulación de temperatura de $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$. Un termómetro y un manómetro instalados en el saturador nos ha permitido conocer la temperatura y la presión en el mismo, es decir, las condiciones de saturación.

Los flujos de nitrógeno han sido inferiores a 1ml/min.

para asegurar así el equilibrio entre el gas portador y el sólido adsorbente en cada punto de la columna. Para evitar la difusión en el inyector, al ser recorrido por un flujo tan bajo, se ha instalado un sistema de división de flujo a la entrada de la columna, de forma que un flujo de unos 30 ml/min. atraviesa el inyector mientras que por la columna pasa un flujo de tan sólo 1ml./min.

Para determinar la isoterma de adsorción se ha hecho pasar un flujo de nitrógeno por la columna termotatizada a la temperatura deseada. En un momento dado se cambia el flujo de nitrógeno puro por un flujo de una concentración conocida de adsorbato, El resultado, que aparece en el registro gráfico, es similar al indicado en la Fig. IV-5. La salida del frente origina una brusca subida de la línea de base, seguida de un plató que indica que el equilibrio se ha alcanzado. Una vez conseguido el equilibrio, se cambia el flujo de la mezcla de nitrógeno y adsorbato por nitrógeno puro; transcurrido el tiempo correspondiente al volumen muerto del sistema (t_0) y a la retención del frente, aparece una "cola" de desorción (Fig. IV-5) que tiende asintóticamente hacia la línea de base original. La ecuación 3.15 se puede resolver de la siguiente manera, a partir de los datos que suministra el registro gráfico:

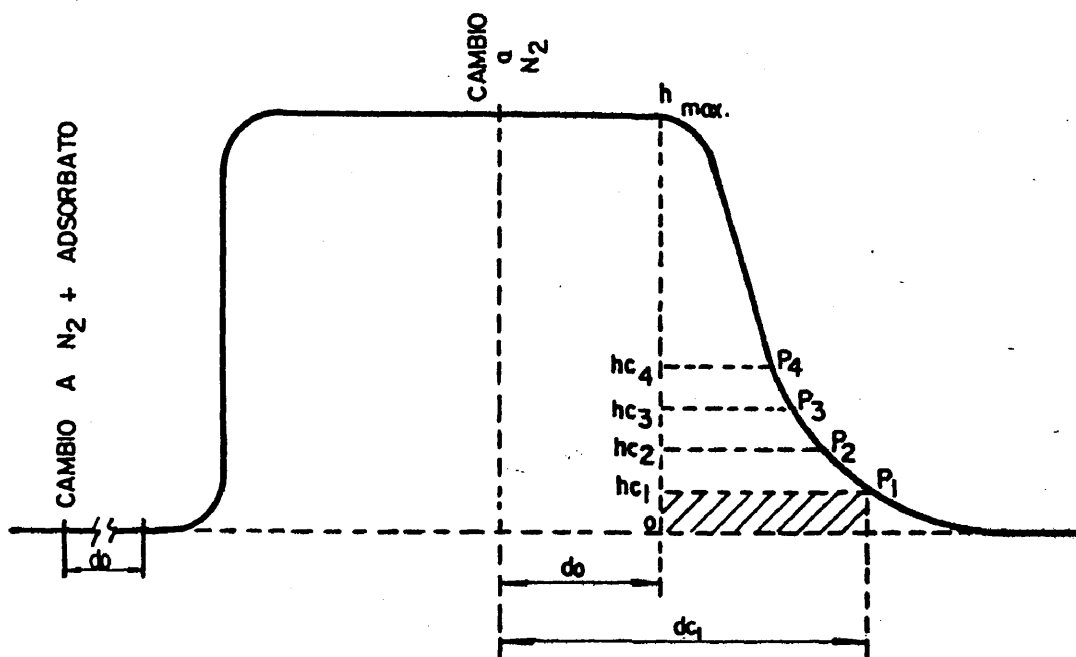


Fig. IV. 5. Registro para el análisis frontal por puntos característicos.

Para un punto P

$$V_c = F (t_c - t_o) = \frac{F}{s} (d_c - d_o) \quad [4.3]$$

donde s es la velocidad del papel del registrador y F el flujo volumétrico del gas portador,

En la zona lineal del detector, la deflección de la aguja del registrador (h) es proporcional a la concentración de soluto (C)

$$C = k h \quad \text{de donde} \quad dC = k dh \quad [4.4]$$

Aplicando 4.3 y 4.4 a 3.15

$$q = \frac{1}{W} \int_0^C V_c dC = \frac{k F}{W s} \int_0^{h_c} (d_c - d_o) dh \quad [4.5]$$

d_o se mide inyectando una sustancia que no se retenga a la temperatura de trabajo. El valor de la integral no es más que el area de la superficie bajo la curva, que en el caso del punto P_1 (Fig. IV-5) corresponde al area rayada. La forma de medir este area se discutirá más adelante. Los valores de F y s son conocidos. El valor de k se obtiene a partir de:

$$k = \frac{C_{sat}}{h_{max}} \quad [4.6]$$

El valor de C_{sat} se puede calcular facilmente. Si se supone que la mezcla nitrógeno-adsorbato se comporta como un gas perfecto y que la caída de presión a lo largo de la columna es despreciable,

$$C_{sat} = \frac{p_{2s}^o}{p_A - p_{2s}^o} \frac{p_o V_a}{RT} \quad [4.7]$$

donde:

p_{2s}^o = Presión de vapor del adsorbato a la temperatura del saturador

p_A = Presión en el saturador

p_o = Presión a la salida de la columna

V_a = Volumen del gas portador y del adsorbato

R = Constante de los gases

T = Temperatura ambiente

IV.4.1. Comprobación de la linealidad del saturador.

Según hemos visto anteriormente, para simplificar los cálculos es muy conveniente trabajar dentro de la zona lineal del detector.

Para las condiciones de trabajo se ha comprobado la linealidad del detector. En la Fig. IV.5 se representa la altura del plató frente a la concentración de acetona en el gas portador, para un intervalo de concentraciones semejantes al que trabajaremos normalmente. Del resultado representado en la Fig. IV.5, podemos deducir que en estas condiciones estamos en la zona lineal del detector.

IV.4.2. Corrección del efecto de difusión.

Una de las condiciones impuestas para la validez de la ecuación IV.5, era que el volumen de retención de la zona fuera elevado comparado con la difusión que esta experimenta al desplazarse a lo largo de la columna. En nuestro caso, debido a la pequeña superficie de adsorbente con que trabajamos, se ha estimado que la difusión podría influir notablemente en los resultados.

Para descontar el efecto debido a la difusión, se ha hecho una corrección gráfica similar a la propuesta por Bechtold (87) y representada en la Fig. IV-7. Bechtold traza la perpendicular a la línea de base que pasa

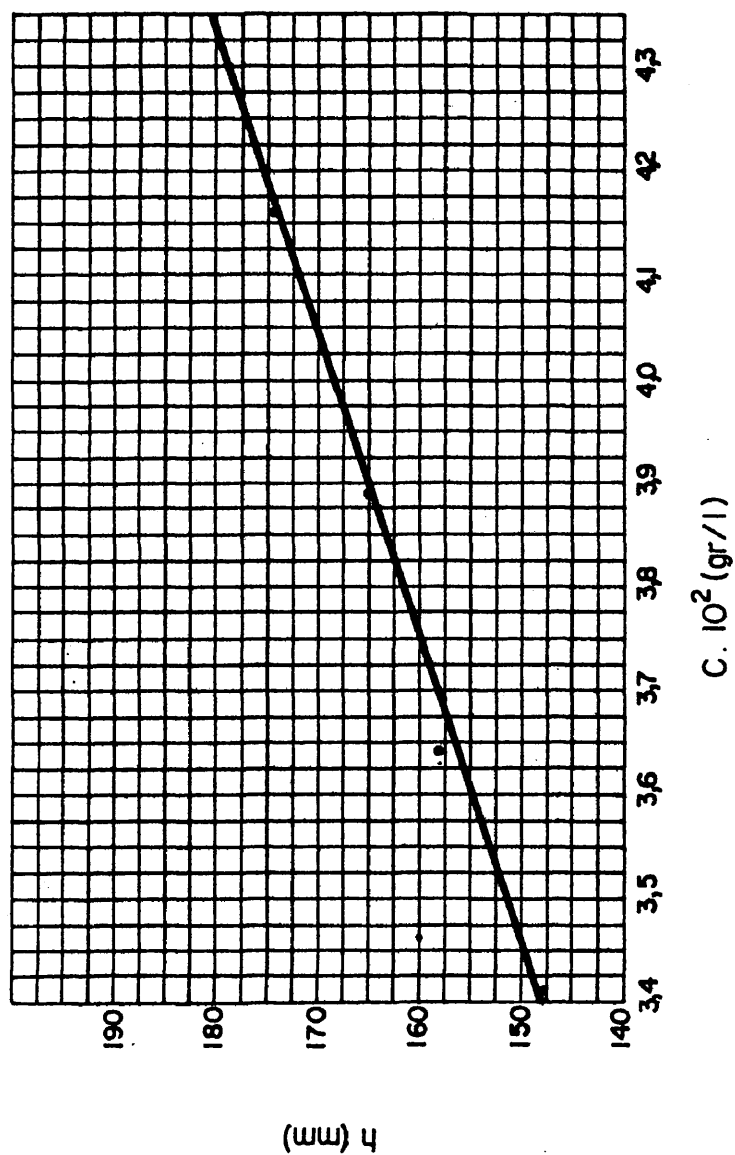


Fig. IV. 6. Comprobación de la linealidad del saturador en las condiciones de trabajo. h . es la altura del plato y C . es la concentración a la salida de la columna.

por el máximo del pico de elución y supone que la difusión viene dada por la distancia desde el frente a esta perpendicular. Para cada altura determina un valor de la difusión, que es restada de la cola originando así una nueva cola que es la que obtendríamos de no existir este efecto; esta corrección es rigurosamente cierta para los

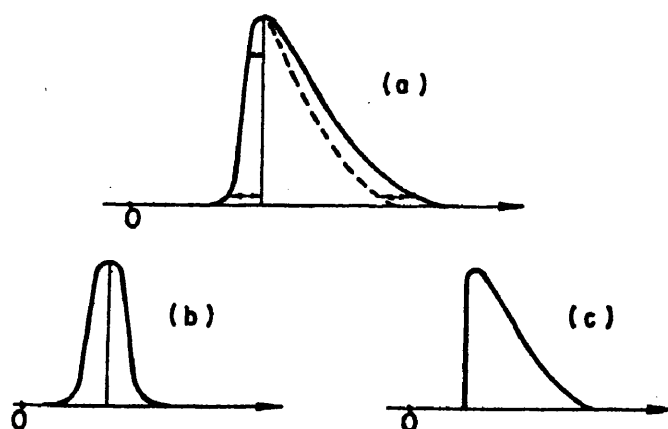


Fig. IV. 7. Corrección gráfica de la difusión en el frente cromatográfico.

casos extremos representados en b y c de la Fig. IV-7.

En nuestro caso, para hacer la corrección debida a la difusión se ha comenzado por saturar la columna con el adsorbato y despues se ha introducido a través del inyector una cantidad de adsorbato tal, que origine un pico de elución de altura semejante al plató. A partir de

este pico se calcula la corrección de difusión que debería hacerse para el frente estudiado siguiendo el método de Bechtold.

IV.4.3. Cálculo de $\int (d - d_0) dh$.

Para conocer el valor de $\int (d - d_0) dh$ para cada valor de C_i , se ha dividido la altura máxima del plató en una serie de tramos $hc_1, hc_2, hc_3 \dots$ como se indica en la Fig. IV-5

El espaciado de estos tramos es tal, que en el intervalo comprendido entre dos de ellos el trazo del registro para el frente puede asociarse a una línea recta. Aplicando el método de integración por trapecios se obtuvo el área que hay bajo el registro del frente para cada intervalo Ohc_i , cuando hc_i crece desde hc_1 hasta hc_{max} .

IV.5. Determinación de las isotermas de adsorción de vapores orgánicos sobre partículas de vidrio pyrex.

IV.5.1. Aparato de medida.

El aparato utilizado es, en términos generales, igual al descrito en IV.4. Sobre este esquema básico, se han hecho una serie de modificaciones, con el fin de que las condiciones experimentales se aproximen lo más posible a las suposiciones teóricas empleadas en la deducción de la ecuación de cálculo 3.62 .

El esquema del aparato es el indicado en la Fig. IV-8.

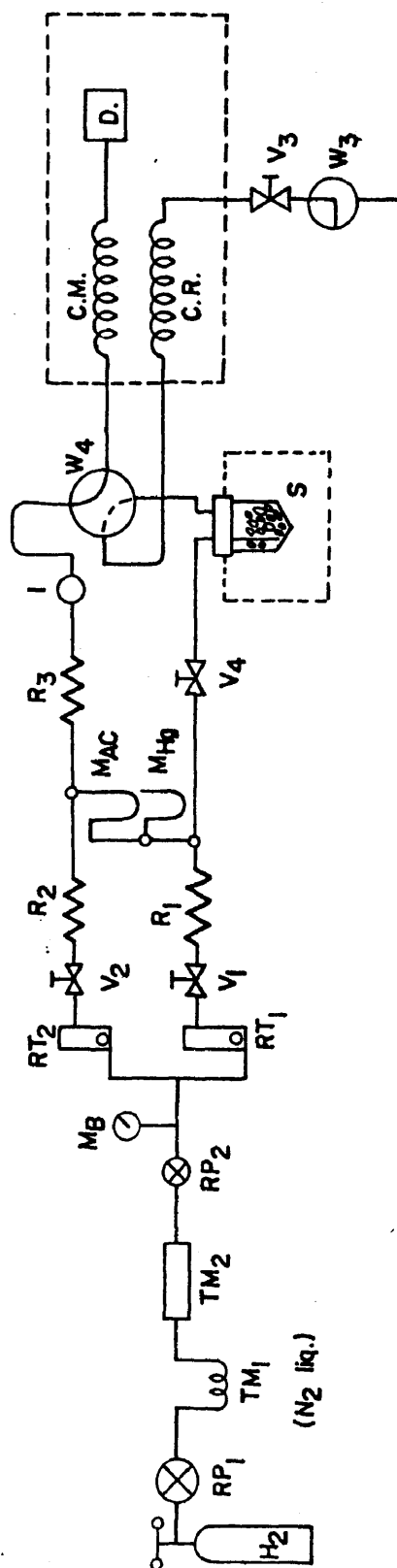


Fig.IV. 8. Esquema del aparato utilizado en la medida de isotermas y parametros termodinamicos.

R.P.	Regulador de presion	I	Injector
T.M	Filtro de Tamiz Molecular	W ₄	Valvula de cuatro pasos
M _B	Manometro de Burdons	S	Saturador Termostatzado
M _{AC}	Manometro de aceite	C.M.	Columna de muestra
M _{Hg}	Manometro de mercurio	C.R.	Columna de referencia
R _T	Rotametros	D	Detector de ionizacion de llama
V	Valvulas de regulacion	V ₃	Valvula reguladora de caida de presion
R	Resistencias neumaticas	W ₃	Valvula de tres pasos

El flujo de hidrógeno, empleado como portador, una vez seco y purificado, es dividido en dos: una parte va, a través del inyector I y de la válvula de cuatro pasos W_4 , a la columna de medida CM; la otra parte es la saturada de adsorbato en el saturador S y enviada, a través de W_4 , a la columna de referencia CR. La permeabilidad de la columna CR, puede ser modificada mediante la válvula V_3 , para hacer que la caída de presión que producen CM y CR sean la misma. De esta forma, se consigue una alteración mínima del flujo al cambiar la posición de W_4 , para introducir el adsorbato en la columna de medida.

La válvula W_4 (Hamilton 2X-86410) es enteramente de teflón, para reducir la adsorción del adsorbato al mínimo. Su conexión a la columna, se ha hecho mediante una unión de pequeño volumen muerto y con un capilar de 20cm. de largo y 0,2 mm. de diámetro interior, ambos de teflón; de esta manera la difusión del frente entre la salida de W_4 y la entrada de la columna se ha hecho mínima.

La regulación del flujo se hace independientemente para cada línea de gas mediante dos reguladores de flujo V_1 y V_2 (Brooks 8744).

La medida de la presión en el saturador y a la entrada de la columna se ha realizado mediante un manómetro de mercurio, lo que nos ha permitido conocer estos

valores con suficiente precisión.

Como portamuestras, se ha empleado un tubo de vidrio de 1 m. de longitud. Las partículas de vidrio empleadas, han sido siempre de un tamaño comprendido entre 0,60-0,75 mm., para evitar que la caída de presión en la columna fuera excesiva. Se ha comprobado que en cada medida se cumple la condición $\Delta p/p_0 \leq 0.05$.

El flujo de hidrógeno empleado ha sido de unos 10-15 ml./min. Esta cantidad, se ha elegido de forma que, trabajando con caídas de presión pequeñas en la columna, la eficacia de esta estuviese próxima al valor óptimo.

En la Fig. IV-9 se da una vista general del aparato. En la Fig. IV-10 se muestran dos vistas parciales de la válvula W_4 y sus conexiones a la columna.

IV.5.2. Medidas auxiliares.

a) Comprobación de la linealidad del detector.

Para calcular la fracción molar a la salida de la columna por medio de la ecuación 3.64, es necesario trabajar en la zona lineal del detector. Por esto, lo primero que se ha hecho es comprobar que, en las condiciones de trabajo elegidas, el detector responde linealmente a la concentración.

El detector utilizado en nuestro aparato, ha sido un detector de ionización de llama.

En la Fig. IV-11 se da una representación del loga

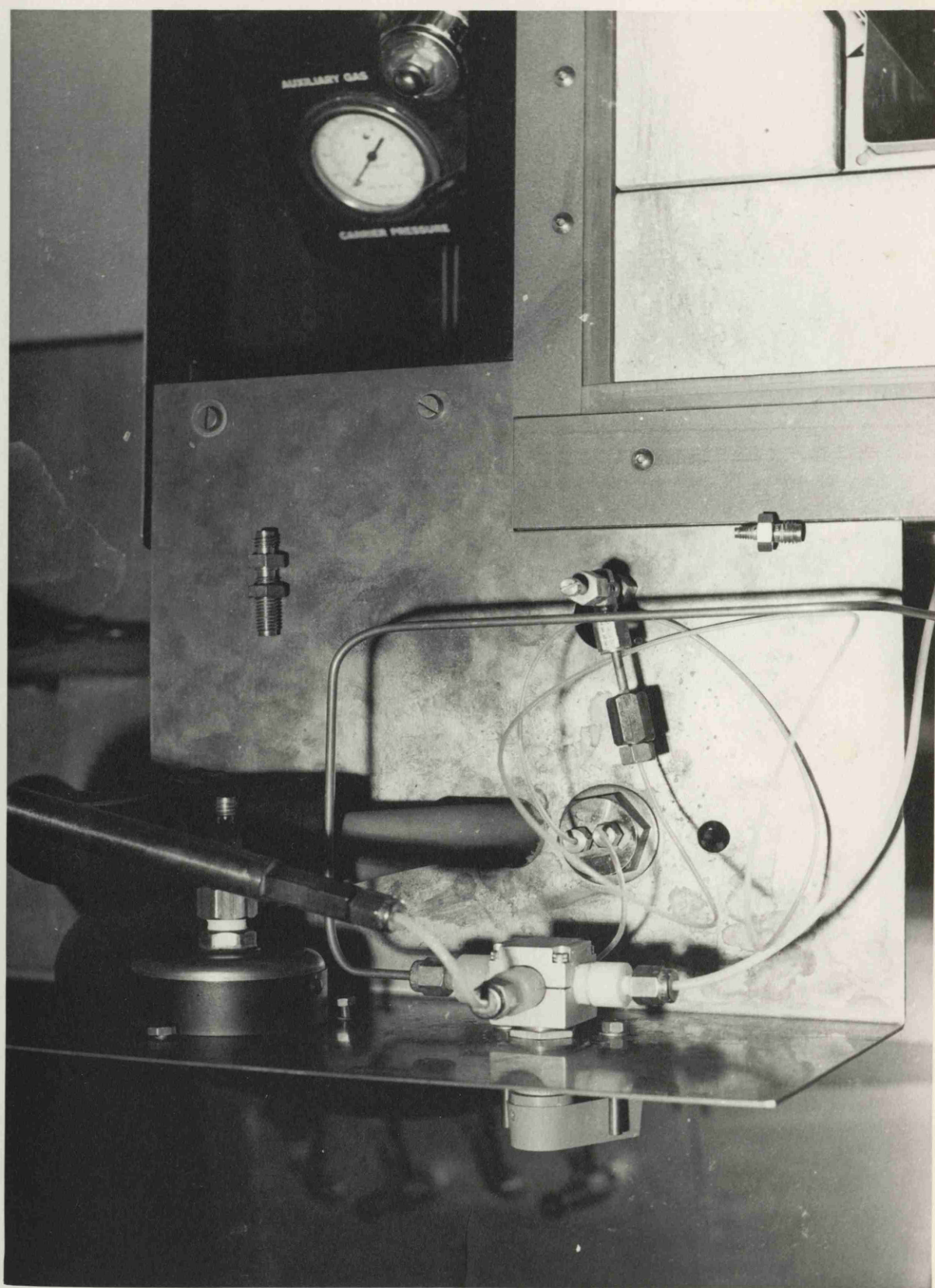


Fig. IV.10.B. Vista parcial de la válvula W_4 y sus conexiones.

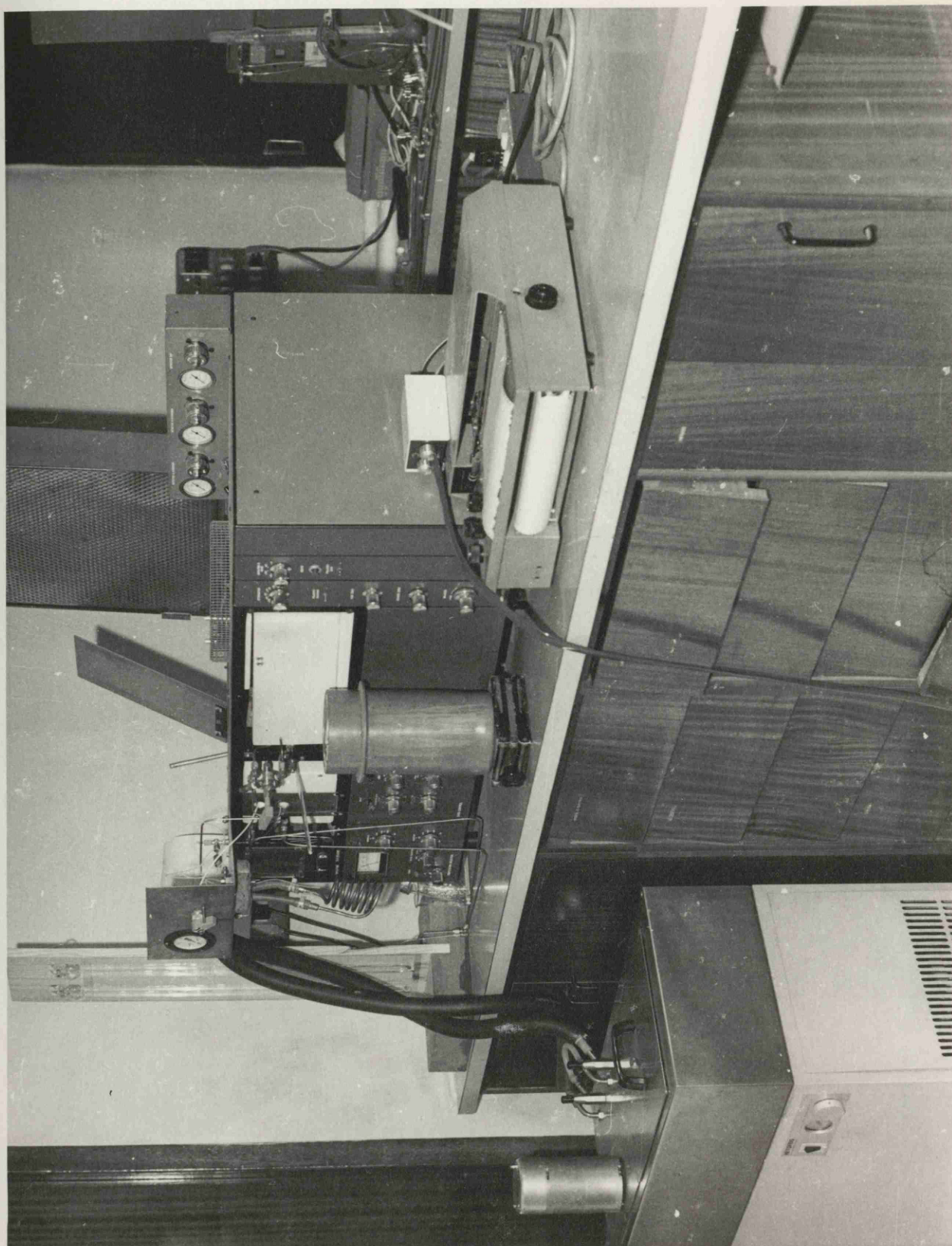


Fig. IV.9. Vista general del aparato.

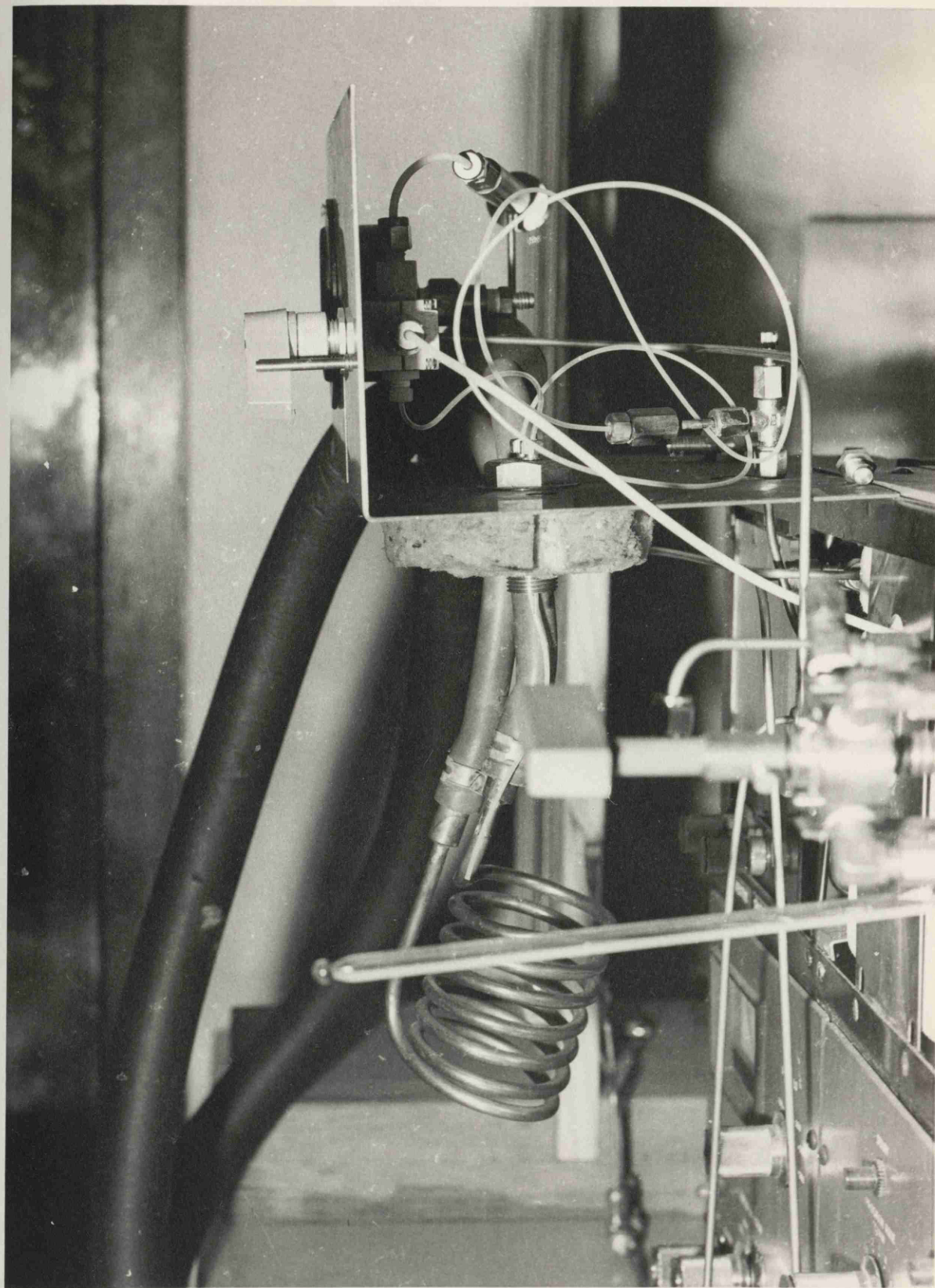


Fig. IV.10.A. Vista parcial de la válvula W_4 y sus conexiones.

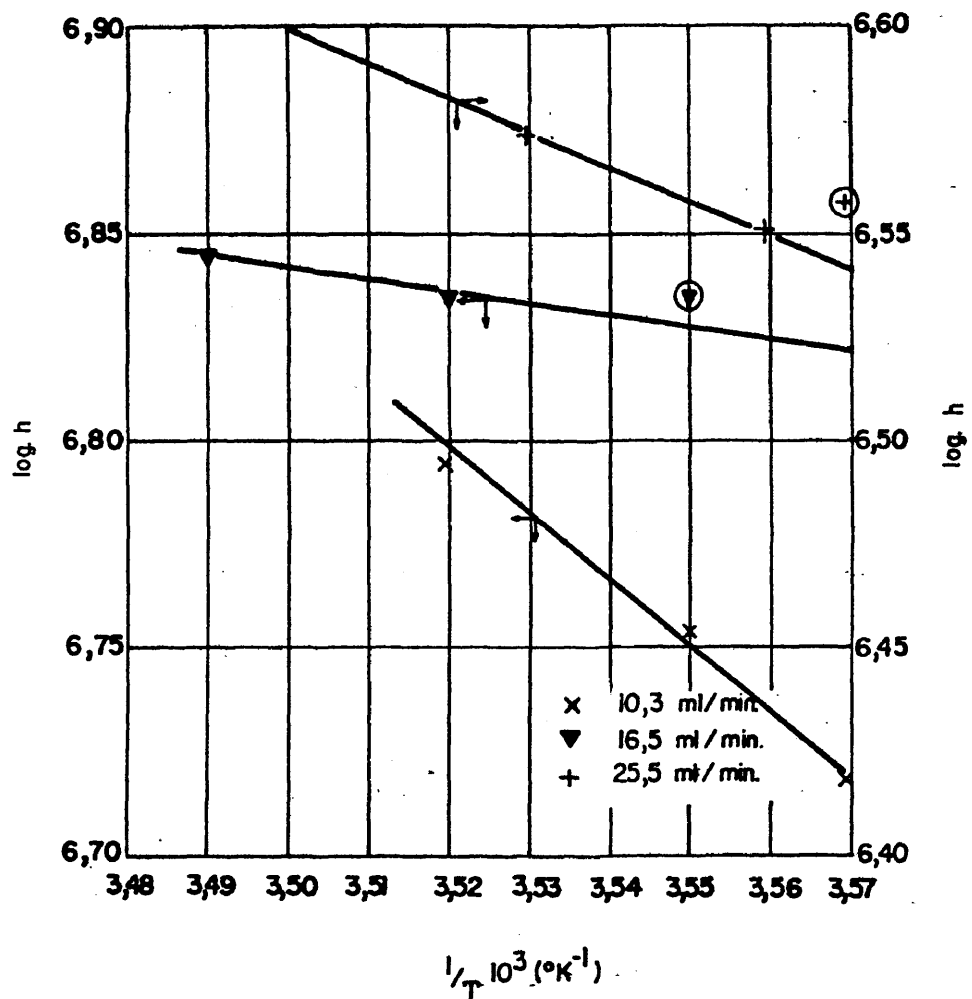


Fig. IV. II. Comprobación de la linealidad del detector para distintos flujos de portador. Saturado de benceno. h representa la altura máxima del frente en mm. T es la temperatura del saturador en $^\circ K$.

rítmo de la respuesta del detector frente al inverso de la temperatura del saturador, para diversos flujos del gas portador, en condiciones similares a las empleadas en la determinación de las isotermas. La sustancia emplea da para esta determinación ha sido el benceno. Huber y Guerritse (51) han demostrado que la zona lineal de un detector de ionización de llama, varía muy poco con el adsorbato empleado.

A la vista de los resultados obtenidos, puede considerarse que, en estas condiciones de trabajo, estamos en la zona lineal del detector y que la ecuación 3.64 puede emplearse en el cálculo de \bar{y}_0 .

b) Presión de vapor del adsorbato.

Para calcular \bar{y}_0 , es necesario conocer la presión de vapor del adsorbato a la temperatura del saturador (p_{2s}^0).

Los valores de p_{2s}^0 se han obtenido por medio de la ecuación de Antoine, que relaciona, de forma empírica, la presión de vapor de una sustancia con la temperatura; establece que:

$$\lg p_{2s}^0 = A + \frac{B}{t + C}$$

siendo A , B y C constantes propias de la sustancia. Los resultados que se pueden obtener con esta ecuación son de suficiente precisión con tal de que los coeficient

tes que en ella intervienen esten correctamente ajustados a datos experimentales de la presión de vapor.

En la bibliografía pueden encontrarse distintos valores de los coeficientes de la ecuación de Antoine, para distintas sustancias orgánicas y válidos para distintos intervalos de temperatura. Entre todos estos, se han seleccionado los de Bonblik, Fried y Hála (88) y los de Zowlinski y Wilhoit (89), por su cuidada selección de los valores experimentales y por su correcto método de ajuste a la ecuación de Antoine.

En algunos casos, la temperatura del saturador a la que hemos trabajado, estaba fuera del intervalo de temperaturas para el que los valores de las constantes de la ecuación de Antoine habían sido ajustados. En estos casos se ha probado previamente que se puede hacer la extrapolación a la temperatura de trabajo, sin variar la precisión con que se obtiene p_{2s}^0 (90).

c) Saturación del gas portador con el adsorbato.

El valor de \bar{y}_0 obtenido mediante la ecuación 3.63 coincide con el valor que realmente se obtiene a la salida de la columna, si el gas que burbujea en el saturador permanece en él suficiente tiempo como para que se logre un equilibrio entre el vapor de adsorbato contenido en una burbuja del portador y el líquido a la temperatura t_s . Cuanto más pequeñas sean las burbujas de

gas y más tiempo permanezcan en contacto con el líquido, más probabilidad hay de haber alcanzado el equilibrio entre el gas portador y el vapor de adsorbato.

El tiempo de contacto entre el gas y el líquido, viene dado por el flujo del portador y por la altura de líquido en el saturador. En nuestro caso, el flujo de portador viene condicionado por la buena eficacia de la columna y por la necesidad de trabajar a bajas presiones, por tanto será un valor fijo para cada columna.

La altura de líquido en el saturador, está limitada por el tamaño de este y por la necesidad de dejar un volumen muerto entre la superficie del líquido y la salida, para obtener una buena estabilidad del flujo de gas saturado de vapor. Por esto, para alcanzar el equilibrio entre el gas y el líquido, se ha relleno el saturador de bolas de vidrio de 4 mm. de diámetro, que dividen la corriente de gas en pequeñas burbujas y que la obligan a recorrer un camino tortuoso, aumentando así el tiempo de contacto con el líquido.

Para comprobar que se logra la correcta saturación del gas portador, se han comparado los valores de la concentración a la salida de la columna, calculados por medio de la ecuación 3.63, con los obtenidos experimentalmente. Para medir la concentración a la salida de la columna se ha utilizado una trampa de Tamiz Molecular

5 Å enfriada a -77°C . La válvula W_3 (Fig. IV-8) permite poner en contacto la trampa refrigerada, con la corriente del portador y adsorbato; el aumento de peso de la trampa después de recoger el adsorbato durante un cierto tiempo, nos ha permitido conocer la concentración a la salida de una forma aproximada.

En la Fig. IV-12 se resumen los resultados obtenidos. Se puede comprobar que la diferencia entre los valores de la concentración calculadas teóricamente y medidos experimentalmente es muy pequeña. Esto prueba el correcto diseño del saturador empleado.

d) Calibrado de las pérdidas de carga en el aparato.

Para conocer la presión a la entrada de la columna y en el saturador, hemos utilizado un manómetro de mercurio. Este manómetro está situado delante del saturador (ver Fig. IV-8), para evitar el ensanchamiento del frente antes de que entre en el aparato. La presión absoluta determinada por medio del manómetro (p_M), será distinta de la presión en el saturador (p_A) y de la presión a la entrada de la columna (p_i), pues la válvula V_4 , el saturador y las conexiones de W_4 con la entrada de la columna producen una caída de presión. Debido a la pérdida de carga provocada por el capilar que une la salida de la columna con el detector D, la presión a la salida de esta (p_o), será distinta de la presión barométrica, (p_B).

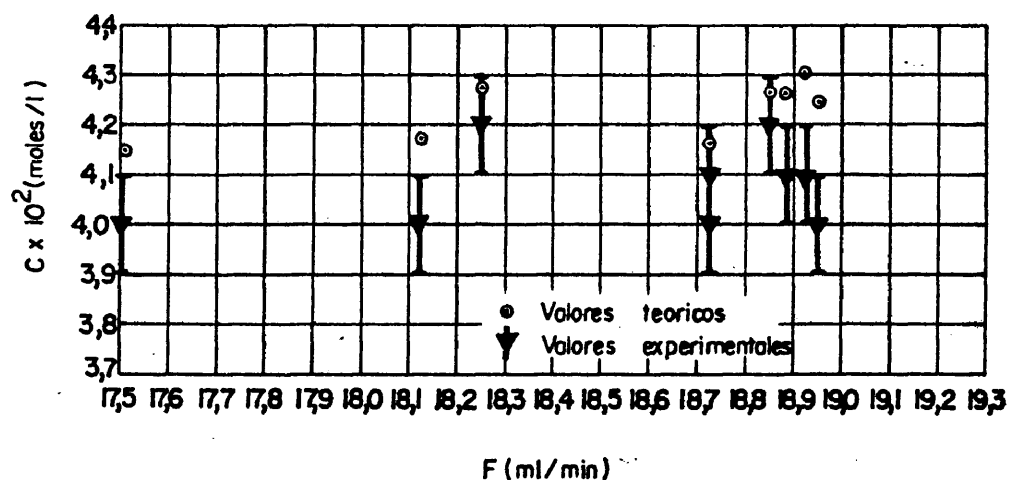
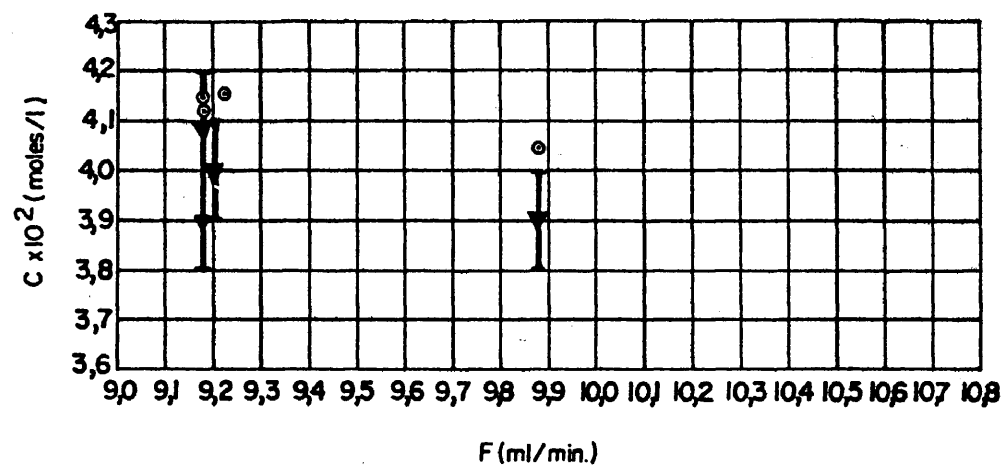


Fig. IV.12. Comparación de los valores teóricos y experimentales de la concentración a la salida de la columna para distintos flujos. Adsorbato: n-hexano, temperatura de saturador 13,5°C. (El trazo vertical representa el error estimado para el valor experimental).

Se puede calcular p_A y p_i , a partir de la presión p_m si se conocen las pérdidas de carga que provocan V_4 , el saturador y las conexiones de W_4 con la columna. La pérdida de carga que producen V_4 y el saturador se han determinado cada vez que se ha ajustado el flujo o que se ha modificado la pérdida de carga de V_4 ; si denominamos a esta pérdida de carga Δp_{sat} , el valor de p_A vendrá dado por:

$$p_A = p_M - \Delta p_{sat}$$

La pérdida de carga producida por la conexión de W_4 con la columna Δp_{ci} , es una cantidad constante para cada flujo. El valor de p_i vendrá dado por:

$$p_i = p_A - \Delta p_{ci}$$

Para conocer Δp_{ci} en las condiciones de trabajo, se ha hecho un calibrado de esta pérdida de carga, viendo la caída de presión que produce para los distintos flujos. Se ha encontrado que Δp_{ci} puede ser descrita por la ecuación:

$$\Delta p_{ci} = 0.439 F(0) + 0.707$$

para flujos comprendidos entre 10 y 30 ml./min.

La presión a la salida de la columna, puede calcularse a partir de la presión barométrica por medio de la ecuación:

$$p_o = p_B + \Delta p_{cd}$$

Δp_{cd} se ha calculado por calibrado de la caída de pre-

sión que produce la conexión entre la salida de la columna y el detector. Este calibrado ha conducido a la ecuación:

$$\Delta p_{cd} = 0.113 F(0) + 2.179$$

donde $F(0)$ puede variar entre 20 y 30 ml./min.

e) Cálculo del area bajo la curva frontal.

Para poder calcular $\bar{q}(P)$ a partir de la ecuación 3.62 hay que conocer las areas $\alpha + \beta$ y β que corresponden a cada valor de \bar{y}_0 (Fig. III-4).

El método que se ha utilizado para calcular α y β es la integración gráfica según Simpson.

El area bajo la curva se calcula mediante un programa para el microordenador Olivetti P-602. Este programa permite trabajar con intervalos de integración variables, siendo posible calcular $\alpha + \beta$ y β con gran rapidez y errores inferiores al 1%.

IV.6. Otras técnicas utilizadas.

A lo largo de todo el trabajo se han empleado otras técnicas instrumentales con objeto de obtener más información sobre la naturaleza de la superficie del vidrio tratado con $\text{NH}_3\text{-N}_2$, o sobre el propio tratamiento.

Las técnicas utilizadas fueron las siguientes:

IV.6.1. Pérdida de peso durante el tratamiento del vidrio pyrex con la mezcla $\text{NH}_3\text{-N}_2$.

La navecilla conteniendo las partículas de vidrio

ha sido pesada antes y después de los diversos tratamientos con $\text{NH}_3\text{-N}_2$.

Las diferencias de peso encontradas se utilizan como referencia para seguir el proceso de incorporación de nitrógeno.

IV.6.2. Determinación del contenido en nitrógeno.

La presencia de átomos de nitrógeno incorporado al vidrio tratado con la mezcla $\text{NH}_3\text{-N}_2$ y su cantidad, ha sido puesta en evidencia por medio del análisis químico. Se ha empleado el método propuesto por Mulfinger (91) para el análisis del nitrógeno incorporado químicamente en los vidrios de silicato, basado en el método Kjeldhal.

IV.6.3. Estudio por Rayos X.

Con objeto de estudiar las transformaciones estruc-turales que tienen lugar en el vidrio pyrex durante la incorporación de nitrógeno, se han obtenido los difractogramas de rayos X de muestras porfirizadas de este vidrio, tratadas a distintas temperaturas con $\text{NH}_3\text{-N}_2$.

Los diagramas de rayos X se han obtenido utilizando un aparato de difracción Phillips PW 1140 con anticátodo de cobre.

IV.6.4. Estudio por microscopia electrónica.

El estudio de las muestras por microscopia electrónica se ha llevado a cabo sobre pequeñas placas de vidrio sometidas a los mismos tratamientos que las partículas.

La observación de la superficie se ha hecho empleando la técnica de la réplica de carbón, utilizando un microscopio electrónico Siemens Elmiskop 51.

IV.7. Preparación de columnas capilares.

Para estudiar el comportamiento del vidrio pyrex tratado con la mezcla $\text{NH}_3\text{-N}_2$ en la separación de diferentes tipos de compuestos orgánicos, se han preparado diversas columnas capilares. En estas columnas se han empleado fases estacionarias polares y apolares para poder comprobar el efecto del soporte en las separaciones realizadas.

Los resultados obtenidos en la separación de compuestos polares empleando el vidrio pyrex tratado con la mezcla $\text{NH}_3\text{-N}_2$, se han comparado con los obtenidos con otros tratamientos del vidrio pyrex encontrados en la bibliografía.

A continuación se describe el procedimiento empleado para llenar las columnas capilares y los diversos tratamientos realizados al vidrio pyrex con fines comparativos.

IV.7.1. Llenado de las columnas capilares.

De los dos procedimientos utilizados en cromatografía de gases para el llenado de columnas capilares, se ha elegido el método dinámico. Este método, permite obtener columnas de buena eficacia y se puede llevar a ca

bo de forma sencilla.

Una solución de la fase estacionaria en un disolvente volátil (normalmente diclorometano) se ha introducido en la columna desde un depósito de acero inoxidable conectado a la entrada de esta. Por medio de una pequeña sobrepresión de nitrógeno en el depósito se han llenado las seis primeras espiras de la columna con la solución.

El líquido que llena estas espiras es obligado a recorrer toda la columna a una velocidad constante. Se ha comprobado experimentalmente que esta velocidad es un factor importante para obtener una columna de buena eficiencia. En este trabajo se ha empleado una velocidad de desplazamiento del líquido de una espira cada cinco minutos. Para obtener un flujo del líquido pequeño y constante se ha empleado un regulador de presión a la entrada de la columna y la extremidad libre de la misma se ha estirado con una microllama para reducir su diámetro a algunas micras.

Después que la columna ha sido mojada por la solución se ha dejado pasar por ella una pequeña corriente de nitrógeno para facilitar la evaporación del disolvente.

Por este procedimiento se ha conseguido confeccionar columnas con una altura equivalente a un plato teórico de unos 0,3 mm.

IV.7.2. Otros tratamientos del vidrio pyrex.

Con fines comparativos se han sometido a las columnas de vidrio pyrex a otros dos tratamientos: deposición de una capa de carbón pirolítico sobre la superficie del vidrio, y tratamiento de la superficie del vidrio pyrex con una solución acuosa de hidróxido sódico.

El procedimiento seguido para la deposición de carbón pirolítico es en líneas generales similar al descrito por Grob (92). Se ha hecho pasar por la columna capilar, durante cuatro horas, una corriente de nitrógeno saturada con diclorometano a 0°C. Al cabo de este tiempo se han cerrado los extremos de la columna a la llama y se la ha introducido en una estufa a 550°C durante un cuarto de hora, para provocar la pirólisis del cloruro de metileno. A continuación la columna fué lavada con solución al 4% de dimetilamina en agua, para eliminar el ácido clorhídrico desprendido en la pirólisis. Despues de esta operación se lavó de nuevo con agua, alcohol etílico y acetona. Una vez seca se ha depositado la fase estacionaria por el procedimiento antes descrito.

El tratamiento de la superficie del vidrio con solución de hidróxido sódico ha sido empleado frecuentemente para modificar la naturaleza y propiedades físicas de la superficie del vidrio o con el fin de bloquear los puntos activos de la superficie del vidrio. En el proce

dimiento que se ha seguido, la columna capilar ha sido llenada con una solución acuosa de hidróxido sódico al 10%. A continuación se han cerrado sus extremos y se la ha dejado a temperatura ambiente durante veinticuatro horas. Al cabo de este tiempo la columna fué lavada con agua destilada (hasta eliminación total de la reacción básica) y acetona. Durante este tratamiento no se ha observado ninguna modificación de la superficie de la columna.

Capítulo V. Resultados y discusión

V.1. Introducción

De una manera general se pueden clasificar los resultados en dos grupos: resultados que prueban el correcto funcionamiento de las técnicas de medida puestas a punto, y resultados del estudio sobre la naturaleza de la superficie del vidrio pyrex antes y después de tratarla con la mezcla $\text{NH}_3\text{-N}_2$. Los primeros tienen por objeto el demostrar las posibilidades de las técnicas puestas a punto y la precisión que con ellas se puede lograr en las medidas. Para esto se han elegido sistemas ya estudiados por otros métodos o patrones, en los que la magnitud medida con la técnica propuesta, es conocida previamente. Para comprobar el funcionamiento del aparato de medida de superficies específicas, descrito en IV.3, se han empleado partículas de vidrio de forma esférica, por ser este un sólido cuya superficie específica puede conocerse fácilmente empleando una técnica microscópica. Para ensayar el aparato de medida de isothermas de adsorción, se ha elegido el sistema n-hexano/escualano, del que se han encontrado abundantes referencias bibliográficas.

Los resultados que se refieren a la naturaleza del vidrio pyrex antes y después de haber sido tratado con NH_3 , constituyen el núcleo del trabajo y son el objetivo perseguido en él, según se expuso en el Capítulo II.

Aquí se justificarán los resultados obtenidos en el estudio de las superficies empleando las técnicas de adsorción y los resultados de las técnicas auxiliares.

Un tercer aparato lo constituyen las aplicaciones cromatográficas. Constituyen estas, una pequeña muestra de las aplicaciones que el nuevo tratamiento del vidrio pyrex tiene en cromatografía de gases.

V.2. Resultados obtenidos en la puesta a punto de las técnicas instrumentales.

V.2.1. Medida de la superficie específica.

Los resultados obtenidos en la puesta a punto del aparato para la medida de la superficie específica del vidrio, se pueden clasificar en dos: las alteraciones observadas en el sistema de flujo ha permitido llegar a ciertas conclusiones sobre su origen; esto ha dado lugar a mejoras en el diseño original del aparato, que han permitido medir superficies específicas muy pequeñas.

V.2.1.1. Alteraciones observadas al enfriar la muestra.

Una de las posibles fuentes de error en la medida de superficies específicas empleando el método dinámico, es la aparición de ciertas señales perturbadoras que aparecen junto a los picos de adsorción y de desorción de nitrógeno y que disminuyen la precisión de las medidas; las posibles causas de este error han sido descri-

tas en III.4.2.

A continuación se describen las alteraciones que se observaron al enfriar la muestra de adsorbato y la forma en que se han eliminado estas alteraciones.

Como muestra se ha elegido el Chromosorb P por ser un producto de superficie bien conocida y de fácil disponibilidad en el laboratorio.

Unos 0,15 gr. de Chromosorb P, (tamaño de grano 100-120 mallas) se han enfriado en un portamuestras de acero inoxidable de 2 mm. de diámetro interior. Los resultados de los experimentos que se han realizado se dan a continuación de forma abreviada.

En la Fig. V-1 se da el primer resultado obtenido cuando una mezcla de helio e nitrógeno en proporción 2/1 se hizo pasar por la muestra a un flujo de 52 ml/min.

Se vio que a partir de este resultado no se podría medir el área del pico de nitrógeno puesto que en esta figura no se le puede distinguir de la señal perturbada. Se pensó que lo que ocurría era una separación de los componentes de la mezcla debido a la difusión térmica, ya que la forma de los picos de la señal de perturbación correspondía con la dada por Kourilava y Krejci (81). Por esto lo primero que se hizo fue reducir el flujo a 21 ml/min. sin variar la composición de la mezcla y

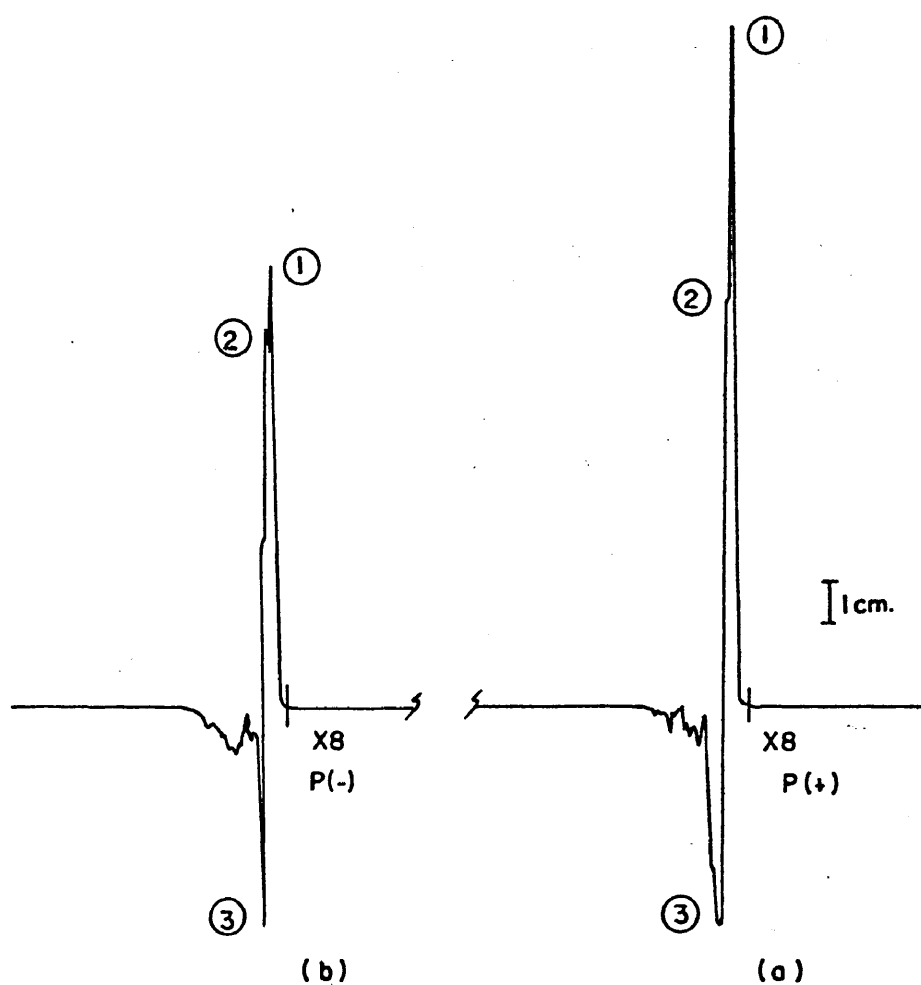


Fig.V.1 Señal registrada durante el enfriamiento y el calentamiento de 0,15 g de Chromosorb P. Mezcla He/N₂ 2:1, F= 52 ml/min (a) Enfriamiento a la temperatura del nitrógeno líquido. (b) Calentamiento a temperatura ambiente. P indica la polaridad a que se ha hecho el registro.

utilizando la misma muestra. Los resultados se dan en la Fig. V-2. Lo único que pudo comprobarse fué una ligera disminución de la señal perturbadora, en contra de lo observado por Kourilová y Krejci; por otra parte, el volumen libre enfriado no era tan grande como para que una perturbación tan considerable fuese causada solamente por la difusión.

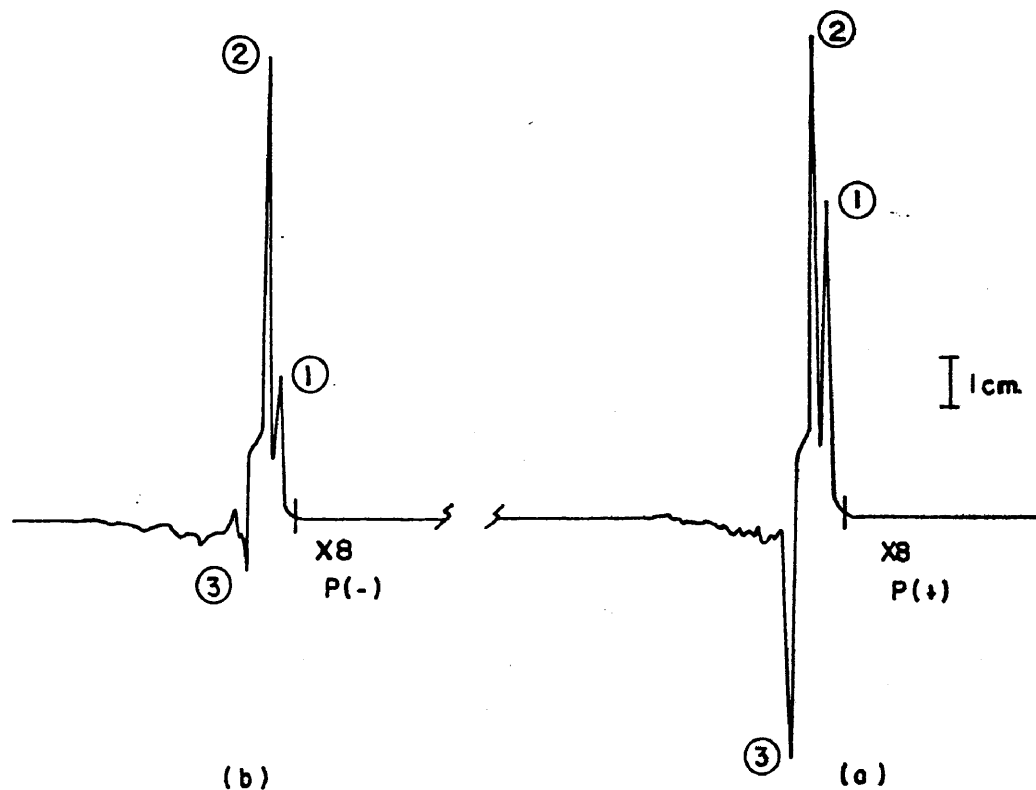


Fig. V.2. Idem que Fig. V. 1. $F = 21 \text{ ml/min.}$

Para disminuir el efecto de la señal perturbadora, se comenzó por aumentar en 40 cm^3 el volumen muerto situado entre el portamuestras y la célula de medida del detector. Esto se hizo pensando que la alteración de los flujos debida al calentamiento y enfriamiento era la responsable de la señal perturbadora y que el volumen muerto existente de 13 cm^3 no era suficiente para amortiguarla. En la Fig. V-3 se dan los resultados obtenidos: Si comparamos esta con la Fig. V-2 vemos que el volumen muerto añadido no ha conseguido amortiguar la señal perturbadora, lo único que ha hecho es retrasar los picos 2y3.

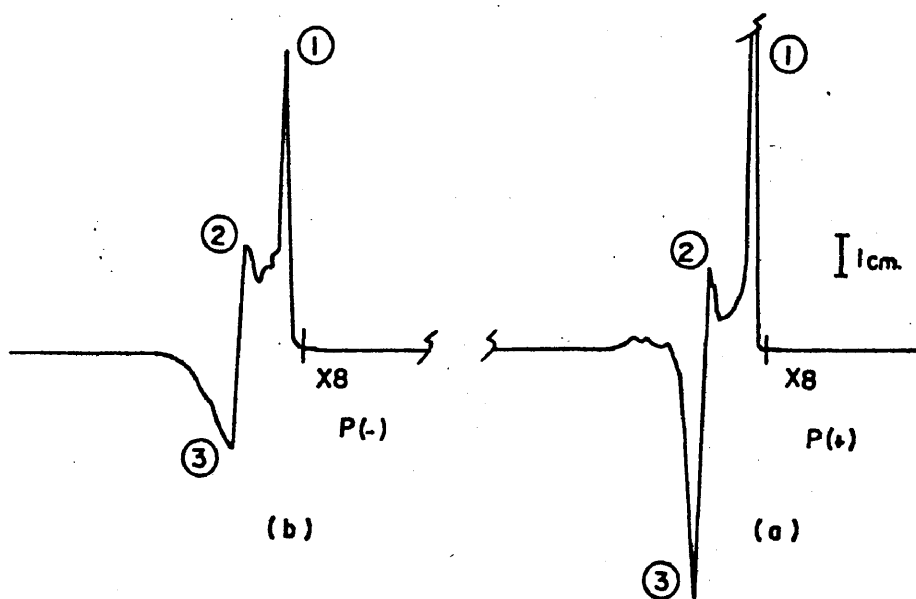


Fig. V.3.- Idem que Fig. V.2. Volumen muerto entre portamuestras y célula de medida de 40 ml.

En un paso posterior se suprimió el volumen muerto entre la célula de referencia del detector y el portamuestras. El resultado obtenido se da en la figura V-4; si comparamos esta figura con la Fig.V-3 podemos concluir que ningún efecto de importancia acompaña a la supresión de este volumen muerto. De aquí que se decidiera

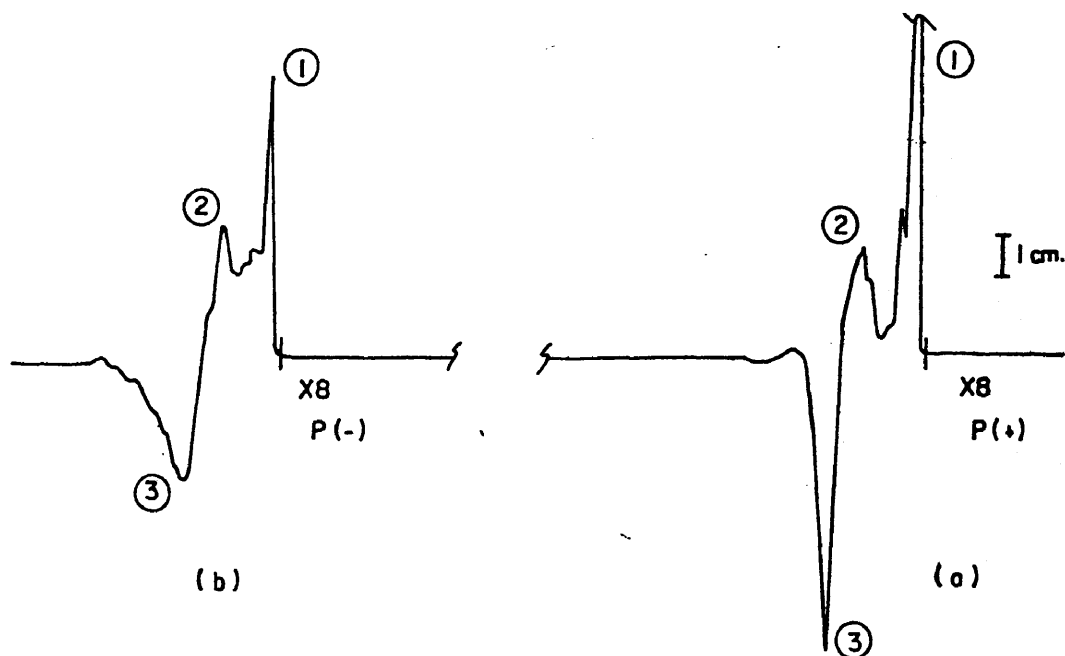


Fig. V.4. Idem que Fig. V.3. Eliminando el volumen muerto entre la célula de referencia y el portamuestras.

quitar este volumen. De esta última experiencia realizada se dedujo que el aumento del volumen muerto entre el portamuestras y el lado de medida del detector, no conduce a un amortiguamiento efectivo de la señal perturbadora, por tanto se empezó a pensar que esta señal tampoco es debida a la oscilación de flujo que se produce al enfriar la muestra.

Pensando que la señal perturbadora era producida antes de la entrada de la mezcla en la célula de referencia del detector, se colocó un volumen de 30 cm^3 entre la salida del mezclador y la entrada de la célula de referencia. Los resultados obtenidos se dan en la Fig.V-5; se observó una disminución de la señal perturbadora. Este último resultado indujo a pensar en que el calentamiento y el enfriamiento del portamuestras lo que origina es una oscilación de presión que afecta al mezclador de forma que la oscilación de presión se traduce en una variación de composición de la mezcla; esta, en primer lugar es registrada por el lado de referencia del detector y después de atravesar el portamuestras, es registrada por el lado de medida.

Posteriormente se aumentó el volumen muerto entre el mezclador y el detector de referencia hasta 500 cm^3 con el fin de que las oscilaciones de presión no afectarían al mezclador; el resultado fue un único pico debido

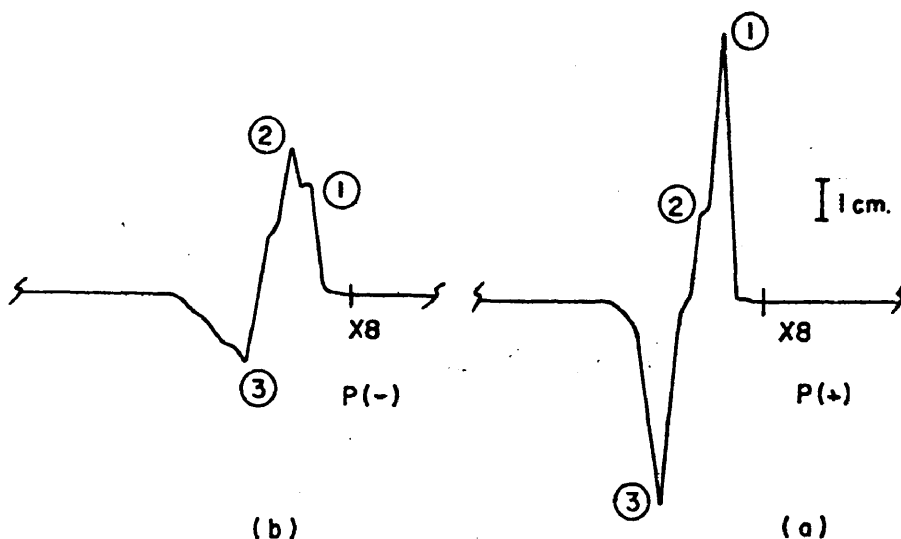


Fig. V.5. Idem que Fig.V.4. Volumen muerto entre el mezclador y la célula de referencia de 30 cm^3 .

al N_2 adsorbido o desorbido como puede verse en la Fig. V-6.

A la vista de los resultados anteriores, se modificó el esquema del aparato de medida de superficies específicas, según se indicó en IV.3.

En la Fig.V-7 se representan los picos de adsorción y desorción de nitrógeno obtenidos en una muestra de vidrio pyrex de superficie específica $0,045 \text{ m}^2/\text{gr}$. En el pico de desorción, puede observarse, que no existe ninguna señal perturbadora.

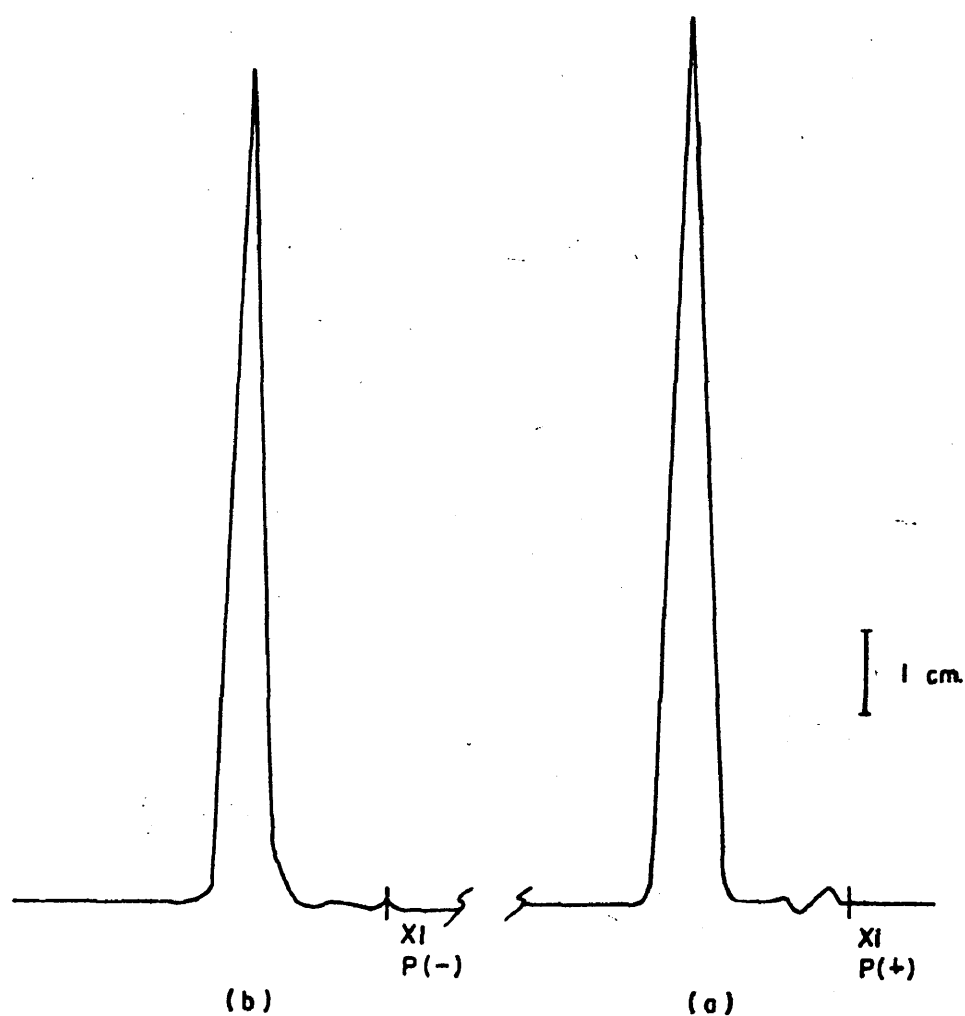


Fig. V. 6. Idem que Fig. V. 5. Volumen muerto entre el mezclador y la celula de referencia de 500 cm^3

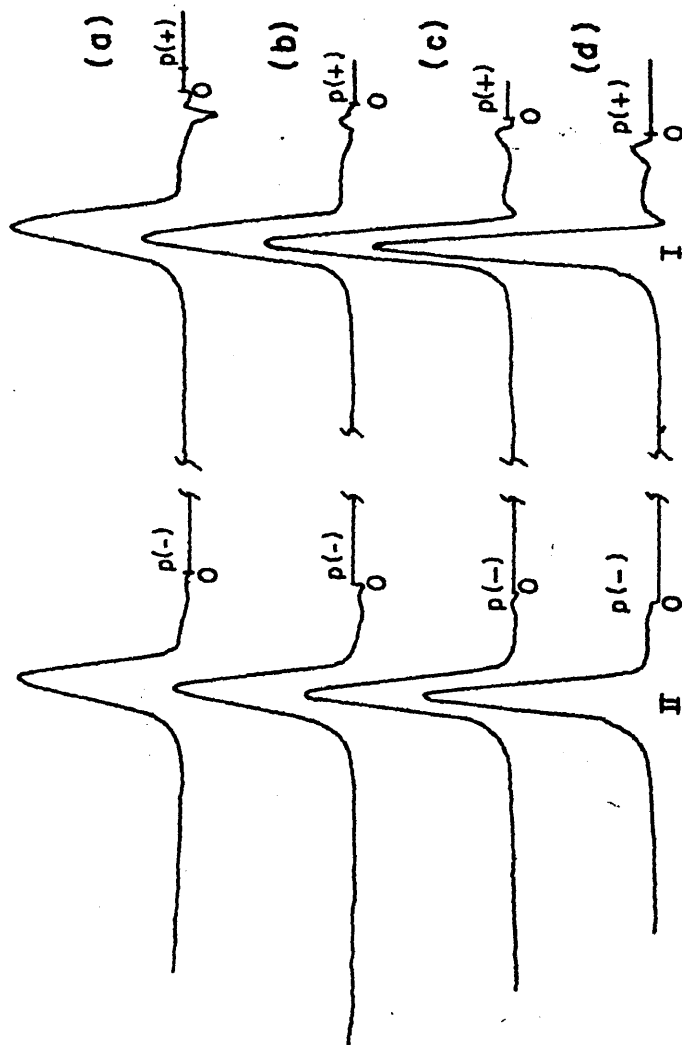


Fig. V.7. Registro de los picos de adsorción (I) y de desorción (II), obtenidos con una muestra de vidrio pyrex de $S_5 = 0.045 \text{ m}^2/\text{gr}$. Composiciones de la mezcla He/N₂ en flujos para cada uno de los gases (ml/min): (a) 15/2; (b) 15/3; (c) 15/5; (d) 15/6.

V.2.1.2. Estimación de la precisión de los resultados.

Un procedimiento rápido para calcular de forma aproximada la superficie específica de un sólido, es emplear el denominado método de un punto. Consiste en deducir el valor de V_m a partir de la recta que pasa por el punto de $p/p_0 = 0.2$ y el origen, en lugar de determinarlo a partir de la recta ajustada para varios valores de p/p_0 (método multipunto, ya descrito).

Para el cálculo de la precisión de los resultados, se ha elegido la ecuación que relaciona la superficie específica con todos los parámetros a determinar por la aproximación de un punto, sumándole el error correspondiente al ajuste de la recta por el método multipunto.

La superficie específica, por la aproximación de un punto viene dada por la ecuación:

$$S_s = V_{ads} \frac{p_0 - p}{p_0} \frac{S_0}{W} \quad [5.1]$$

LLamando B a $\frac{p_0 - p}{p_0}$, se obtiene la ecuación de error siguiente:

$$\xi(S_s) = \xi(V_{ads}) + \xi_B + \xi(S_0) + \xi(W) + \xi(\text{ajuste}) \quad [5.2]$$

La precisión de la balanza es tal, que hace despreciable el error de la pesada ($\xi(W)=0$). Por otro lado, el valor de S_0 es practicamente constante para el nitrógeno

no, dependiendo solamente de la temperatura, por lo que , conociendo ésta con precisión se puede determinar S_0 con un error despreciable frente a los otros valores del error.

El error del volumen de adsorción, se calcula a partir de la ecuación:

$$V_{ads} = \frac{A_{des}}{A_{cal}} V_{cal} \quad [5.3]$$

donde A_{des} es el area del pico de desorción, A_{cal} es el area del pico de calibrado y V_{cal} es el volumen de calibrado correspondiente.

De aquí se deduce que:

$$\mathcal{E}(V_{ads}) = \mathcal{E}(A_{des}) + \mathcal{E}(A_{cal}) + \mathcal{E}(V_{cal}) \quad [5.4]$$

El error del volumen de calibrado, resulta despreciable frente a los errores de integración ($\mathcal{E}(V_{cal})=0$)

El cálculo de los errores de integración, incluyen do la reproductibilidad del aparato, son del 1% y 0,5% para A_{des} y A_{cal} respectivamente. Por lo que:

$$\mathcal{E}(V_{ads}) = 1.5\%$$

El error del término B se calcula a partir de la ecuación:

$$B = \frac{p_0 - p}{p_0} \quad [5.5]$$

diferenciando podemos llegar a .

$$dB = \left(\frac{\partial B}{\partial p_0} \right) dp_0 + \left(\frac{\partial B}{\partial p} \right) dp \quad [5.6]$$

Calculando las derivadas parciales y agrupando términos se llega a:

$$dB = \frac{p dp_o - p_o dp}{p_o^2} \quad [5.7]$$

por tanto el error relativo será:

$$\epsilon_B = \frac{dB}{B} = \frac{p dp_o + p_o dp}{B p_o^2} \quad [5.8]$$

donde P viene dado por la expresión:

$$p = \frac{F_N}{F_{mez}} p_{atm} \quad [5.9]$$

y por tanto:

$$\frac{dp}{p} = \frac{dF_N}{F_N} + \frac{dF_{mez}}{F_{mez}} + \frac{dp_{atm}}{p_{atm}} \quad [5.10]$$

Para el cálculo de ϵ_B es necesario asignar valores concretos a las variables; para ello se ha elegido un caso representativo: Determinación de la superficie específica del chromosorb P. Las variables toman los valores siguientes:

$$\begin{aligned} F_{mez \text{ corr}} &= 18.59 \text{ ml/min} , F_N \text{ corr} = 4.65 \text{ ml/min} , \\ p_{atm \text{ corr}} &= 709.91 \text{ mmHg} , p = 177.57 \text{ mmHg} , p_o = 727.98 \text{ mmHg} . \end{aligned}$$

Con los flujómetros y cronómetros empleados en la determinación, se obtiene:

$$\frac{dF_N}{F_N} = \frac{dv}{v_{medido}} + \frac{dt}{t_{medido}} = \frac{0.01}{1} + \frac{0.1}{12} = 0.02$$

$$\frac{dF_{mez}}{F_{mez}} = \frac{dv}{v} + \frac{dt}{t} = \frac{0.1}{10} + \frac{0.1}{30} = 0.01$$

$$\frac{dp_{atm}}{p_{atm}} = \frac{0.05}{709} \quad (\text{Este valor resulta despreciable})$$

por tanto:

$$\frac{dp}{p} = 0.02 + 0.01 = 0.03$$

y

$$dp = 0.03 \times 177.57 = 5.3 \text{ mmHg}$$

El error cometido en la determinación de p_o con el termómetro de oxígeno es $dp_o = 1 \text{ mmHg}$

Con todos estos valores resulta:

$$\epsilon_B = \frac{dB}{B} = 0.01 = 1\%$$

El error introducido en el ajuste por mínimos cuadrados con el método multipunto, se ha calculado a partir de las desviaciones típicas de dicho ajuste en el caso de la determinación del chromosorb P, obteniéndose un error en la determinación de $\alpha + \beta$ del 0,25%.

Sustituyendo todos estos valores en la ecuación 5.2 resulta $\epsilon(S_s) = 2,75\%$, por lo que se puede decir que el error del método en las condiciones de trabajo es inferior al 3%.

V.2.1.3. Determinación de superficies específicas

conocidas: Validez de la técnica puesta a punto.

Para la comprobación del buen funcionamiento de la técnica puesta a punto, se determinó la superficie específica de una muestra de chromosorb P, material al que

se le asigna una superficie de 3 a 4 m²/gr, de acuerdo con numerosos autores, y que corresponde además al rango de superficies específicas que se desean medir.

El sólido fue desgasificado en corriente de helio a 190°C durante doce horas.

Con objeto de comparar los resultados se determinó la superficie específica de otras muestras del mismo chromosorb P, por los métodos gravimétricos y volumétricos.

Los resultados obtenidos por los tres métodos se muestran en la Tabla V-1. Según se deduce de estos resultados, el método volumétrico no ofrece reproductibilidad para este orden de magnitud de superficie específica, siendo la desviación entre las dos determinaciones de un 30%.

El valor obtenido por el método gravimétrico resulta demasiado pequeño. Esto puede ser atribuido a dos factores: En primer lugar las condiciones empleadas en nuestro caso, no eran las óptimas y por tanto cabe esperar un error para este método superior al 2%, que es el normalmente conseguido con esta técnica. En segundo lugar, la temperatura del nitrógeno líquido no se ha medido, sino que se ha supuesto que era perfectamente puro; en realidad el nitrógeno líquido no era puro sino que tenía una cierta cantidad de oxígeno disuelto (se apre

ciaba un color azulado en el líquido), y por tanto su temperatura de ebullición es mayor que la supuesta, lo que también origina un error en el valor de la adsorción.

En cualquier caso, estos resultados demuestran la no validez del método volumétrico para la medida de superficies específicas de este orden de magnitud; las se veras y estrictas condiciones de trabajo que hay que asegurar en el método gravimétrico, para obtener resultados correctos; y la validez del método dinámico, que aventaja con mucho a los dos anteriores, tanto por la bondad de los resultados obtenidos como por su mayor facilidad operatoria.

Para asegurar la exactitud de los resultados de su perficie específica suministrados por el aparato, se recurrió a comparar estos con los obtenidos, para la misma muestra, por el método indirecto de distribución de tamaño de partícula, basado en la ecuación:

$$S_s = \frac{\alpha_s/\alpha_v}{\rho} \frac{\sum n_i d_i^2}{\sum n_i d_i^3} \quad [5.11]$$

siendo ρ la densidad del sólido, α_s/α_v es el denominado factor de forma y $(\sum n_i d_i^2)/(\sum n_i d_i^3)$ es un término de distribución estadística, que tiene en cuenta el diámetro de las partículas d_i .

Si se dispone de un sólido constituido por partículas de forma geométrica definida, para lo que puede dar

se un valor fijo de α_s/α_v (en el caso de partículas esféricas puede demostrarse que es 6) y si puede calcularse el término de distribución estadística con suficiente precisión, puede obtener un valor de la superficie suficientemente fiable aplicando la ecuación 5.11.

De esta manera se midió por el método de adsorción y por el método indirecto de distribución, la superficie específica de una muestra de vidrio constituida por partículas de forma esférica de tamaño 100-120 mallas.

El cálculo del término de distribución estadística se hizo mediante un Quantimet 720. Este sistema óptico de análisis consta de un microscopio y de un computador de lenguaje básico en el que se procesan los datos que suministra el aparato basándose en la imagen de las partículas recogidas en la pantalla de televisión.

Para nuestro caso se elaboró un programa por el que se procesaron en el computador, el área proyectada por la partícula (A) y el perímetro de la misma (P), imponiendo como condición de esfericidad que $P^2/A = 4\pi$ (con una tolerancia del 20%, es decir $P^2/A < 15$), para evitar que el computador tuviera en cuenta partículas no esféricas o aquellas que forman aglomerado.

El programa elaborado es el siguiente:

10 DIM A(50), P(50), C(20)

20 FOR J= 0 TO 20

```

30 LET C(J) = 0
40 NEXT J
50 INPUT D1, D2
60 LET N = EXF (2,50, ENTER, A, P)
70 FOR J = 0 TO 49
80 LET F = P(J)* P(J)/A(J)
90 IF F > 15.07 GO TO 140
100 IF F < 2 GO TO 140
110 LET I = INT ((P(J)/3.1416-D1)/D2)
120 IF I > 20 THEN LET I = 20
130 LET C(I) = C(I) + 1
140 NEXT J
150 FOR J = 0 TO 20
160 PRINT J* D2 + D1, C(J)
170 NEXT J
175 INPUT M
180 GO TO 60
190 END

```

donde C es el número de partículas cuyo diámetro está comprendido en cada intervalo fijado, D_1 es el valor mínimo del diámetro tenido en cuenta por el ordenador ($17,60 \mu\text{m}$), D_2 es el valor del intervalo de clasificación ($7,04 \mu\text{m}$) y F es la condición de esfericidad impuesta.

El estudio se realizó sobre 649 partículas, repar

tidas en varias muestras del mismo lote, para evitar la ,
segregación de granos según su diámetro, obteniendose
la siguiente distribución:

Diámetro (μm)	Nº de partículas
17.60	0
24.64	2
31.68	3
38.72	5
45.76	13
52.80	28
59.84	38
66.88	39
73.92	76
80.96	52
88.00	71
95.04	88
102.08	87
109.12	45
116.16	25
123.20	25
130.24	15
137.80	11
144.32	16
151.36	10
158.40	43

A partir de la distribución se obtuvo un valor para $(\sum n_i d_i^2)/(\sum n_i d_i^3)$ de $10,20 \text{ mm}^{-1}$. La densidad se calculó por picnometría con un error similar al del método dinámico; el resultado obtenido fué $2,43 \pm 0,02 \text{ gr/cm}^3$.

Los valores de la superficie específica medidos por ambos procedimientos se dan en la Tabla V-2. Puede deducirse de este resultado, la validez del método dinámico para la determinación de la superficie específica del vidrio.

TABLA V.1
=====

Valores de la superficie específica del Chromosorb P (100-120 mallas) obtenidos por distintos métodos.

Método utilizado	$S_s \text{ (m}^2/\text{g)}$
Valor atribuido por la bibliografía	3 - 4
Gravimétrico	2.30
Volumétrico	2.5
"	3.4
Dinámico (propio)	3.4 ₇

TABLA V.2
=====

Determinación de la superficie específica de esferas de vidrio (100-120 mallas).

<u>Método utilizado</u>	<u>S_s (m²/g)</u>
Distribución	0.025 ₂
Dinámico (propio)	0.025 ₆

V.2.2. Medidas de adsorción de vapores orgánicos.

A continuación se describen los resultados obtenidos con el aparato de adsorción descrito en IV.5. Para comprobar su correcto funcionamiento se ha elegido el sistema n-hexano-escualano, ampliamente descrito en la bibliografía.

V.2.2.1. Aplicación de la teoría de errores a la ecuación de cálculo de $\bar{q}(P)$. Estimación de la precisión de la cantidad adsorbida.

En el apartado III.3.2., se ha indicado el error que

se puede esperar para $q(P)$ debido a las seis suposiciones hechas en su deducción. Para el valor de $q(P)$, deducido a partir de 3.62 el error, no es mucho mayor que el indicado en la Tabla III.1., ya que el error cometido al desarrollar en serie el logaritmo es pequeño en comparación con el cometido al hacer las seis aproximaciones.

Si trabajamos a valores de fracción molar y_o , inferiores a 0,2, el error cometido en 3.60 al suponer $a \approx 1$, $j \approx J_3^2$ y $G=0$, es todavía más pequeño que el debido al desarrollo en serie del logaritmo.

Vamos ahora a aplicar la teoría de errores a la ecuación 3.62 para estimar la precisión con que obtendremos el valor de $\bar{q}(P)$, dependiendo de la precisión con que midamos las magnitudes que en esta ecuación intervienen..

La ecuación 3.62 puede escribirse de la siguiente manera para simplificar:

$$\bar{q}(P) = ABC - ADE - AF \quad [5.12]$$

siendo:

$$A = \frac{p_o \bar{y}_o}{W R T_F} \quad [5.13]$$

$$B = \frac{(\alpha + \beta) J_3^2 F(0)}{h s (1 - J_3^2 \bar{y}_o)} \quad [5.14]$$

$$C = 1 - \frac{J_3^2 \bar{y}_o}{2 (1+k') (1 - J_3^2 \bar{y}_o)} \quad [5.15]$$

$$D = V_M^0 \quad [5.17]$$

$$E = 1 + \frac{j_3^2 \bar{y}_0}{2} \quad [5.18]$$

$$F = \frac{\beta (1 + k') F(0)}{h s [1 + k' (1 - 0.8 \bar{y}_0)]} \quad [5.19]$$

Aplicando la teoría de errores a la ecuación obtenemos:

$$d\bar{q}(P) = d(ABC) + d(ADE) + d(AF) \quad [5.20]$$

donde los términos de la forma $d()$ representan el error absoluto con que se obtiene el valor encerrado dentro del paréntesis.

Los términos de la ecuación anterior pueden calcularse a partir de las expresiones:

$$\frac{d(ABC)}{ABC} = \frac{dA}{A} + \frac{dB}{B} + \frac{dC}{C} \quad [5.21]$$

$$\frac{d(ADE)}{ADE} = \frac{dA}{A} + \frac{dD}{D} + \frac{dE}{E} \quad [5.22]$$

$$\frac{d(AF)}{AF} = \frac{dA}{A} + \frac{dF}{F} \quad [5.23]$$

de donde:

$$d\bar{q}(P) = (ABC + ADE + AF) \left(\frac{dA}{A} + \frac{dB}{B} + \frac{dC}{C} + \frac{dD}{D} + \frac{dE}{E} + \frac{dF}{F} \right) \quad [5.24]$$

Los errores de A, B, C, D, E y F se pueden calcular a partir de las ecuaciones 5.12 a 5.19, obteniéndose:

$$\frac{dA}{A} = \frac{dp_o}{p_o} + \frac{d\bar{y}_o}{\bar{y}_o} + \frac{dW}{W} + \frac{dR}{R} + \frac{dT_F}{T_F} \quad [5.25]$$

$$\frac{dB}{B} = \frac{d(\alpha+\beta)}{(\alpha+\beta)} + \frac{dF(0)}{F(0)} + \frac{dh}{h} + \frac{ds}{s} + 2 \frac{dJ_3^2}{J_3^2} + \frac{d\bar{y}_o}{\bar{y}_o} \quad [5.26]$$

$$\frac{dC}{C} = 2 \frac{dJ_3^2}{J_3^2} + 2 \frac{d\bar{y}_o}{\bar{y}_o} + \frac{dk'}{k'} \quad [5.27]$$

$$\frac{dD}{D} = \frac{dV_M^o}{V_M^o} \quad [5.28]$$

$$\frac{dE}{E} = \frac{dJ_3^2}{J_3^2} + \frac{d\bar{y}_o}{\bar{y}_o} \quad [5.29]$$

$$\frac{dF}{F} = \frac{d\beta}{\beta} + 2 \frac{dk'}{k'} + \frac{dF(0)}{F(0)} + \frac{dh}{h} + \frac{ds}{s} + \frac{d\bar{y}_o}{\bar{y}_o} \quad [5.30]$$

Sustituyendo estos valores y los de 5.13 a 5.19 en la ecuación 5.24 se obtiene:

$$\begin{aligned} d\bar{q}(P) = & \left(\frac{dp_o}{p_o} + 2 \frac{d\bar{y}_o}{\bar{y}_o} + \frac{dW}{W} + \frac{dR}{R} + \frac{dT_F}{T_F} \right) \frac{p_o \bar{y}_o}{W R T_F} \times \\ & \times \left[\left(\frac{d(\alpha+\beta)}{(\alpha+\beta)} + \frac{dF(0)}{F(0)} + \frac{dh}{h} + \frac{ds}{s} + 2 \frac{d\bar{y}_o}{\bar{y}_o} + 4 \frac{dJ_3^2}{J_3^2} + \frac{dk'}{k'} \right) \times \right. \\ & \times \frac{(\alpha+\beta) J_3^2 F(0)}{h s (1-J_3^2 \bar{y}_o)} \left(1 - \frac{J_3^2 \bar{y}_o}{2(1+k')(1-J_3^2 \bar{y}_o)} \right) + \\ & + \left(\frac{dV_M^o}{V_M^o} + \frac{dJ_3^2}{J_3^2} \right) V_M^o \left(1 + \frac{J_3^2 \bar{y}_o}{2} \right) + \left(\frac{d\beta}{\beta} + \frac{dF(0)}{F(0)} + \frac{dh}{h} + \frac{ds}{s} + 2 \frac{dk'}{k'} \right. \\ & \left. \times \frac{\beta (1+k') F(0)}{h s [1+k'(1-0.8 \bar{y}_o)]} \right] \quad [5.31] \end{aligned}$$

TABLA V.3

Ejemplo de aplicación de la teoría de errores a la ec. 3.62.

Magnitud	Valor	Error absoluto	Unidades
P_0	700	1	mmHg
\bar{y}_0	0.05	0.001	-
W	2	0.001	g
R	62363	10	mmHg.ml/°K.mol
T_F	298	0.5	°K
$\alpha+\beta$	1000	5	mm ²
$F(0)$	20	0.4	ml/min
h	100	1	mm
s	40	-	mm/min
J_3^2	0.986	0.001	-
k'	1	0.06	-
V_M^0	2.5	0.1	ml
β	1500	7.5	mm ²

En la Tabla V.3. se dá un resumen de los valores y de los errores absolutos de las magnitudes que intervienen en la ecuación 3.62 , para un caso real. Aplicando la ecuación 3.62 y 5.31 a los valores de la Tabla V.3. se obtiene un error relativo del 0,5% para $\bar{q}(P)$.

V.2.2.2. Determinación del coeficiente de actividad para el sistema n-hexano escualano: Validez de la técnica puesta a punto.

El correcto funcionamiento del aparato construido, se ha comprobado comparando los resultados con él obtenidos con los datos en la bibliografía.

De los múltiples parámetros termodinámicos que se pueden obtener a partir de las isothermas de adsorción se ha elegido el coeficiente de actividad de la mezcla del soluto con la fase estacionaria, por la abundancia de datos bibliográficos sobre esta magnitud y por la buena precisión con que este parámetro ha sido obtenido por los diferentes laboratorios por técnicas muy distintas.

Conder y Purnell (93) han demostrado, que el coeficiente de actividad $\gamma^{(0)}$ de un soluto en la fase estacionaria puede ser deducido por un amplio rango de fracciones molares por medio de la ecuación:

$$\ln \gamma^{(0)} = \ln \left[\frac{y_o p_o}{p_2^o} \left(1 + \frac{n_1}{q W} \right) \right] + \frac{p_o J_3^4}{RT} \left[B_{22} - (1 - y_o J_4^3)^2 (B_{22} - 2B_{23} + B_{33}) - \bar{v}_2 \right] - \frac{p_2^o}{RT} [B_{22} - v_2^o] \quad [5.32]$$

siendo:

y_o = fracción molar en la fase gaseosa a la salida de la columna.

p_o = presión a la salida de la columna.

p_2^o = presión de vapor de soluto a la temperatura de la columna.

n_1 = número de moles de fase estacionaria en la columna.

W = cantidad de fase estacionaria en la columna.

q = cantidad de soluto absorbido por la fase estacionaria a la temperatura de la columna y a la fracción molar y_o .

$$J_3^4 = \frac{3 (p_i/p_o)^4 - 1}{4 (p_i/p_o)^3 - 1}$$

R = constante de los gases.

T = temperatura absoluta de la columna.

B_{22} = coeficiente del virial del soluto a la temperatura de la columna.

B_{23} = coeficiente del virial de la mezcla del portador y del soluto a la temperatura de la

columna.

B_{33} = coeficiente del virial del portador puro
a la temperatura de la columna.

$$J_4^3 = 1/J_3^4$$

\bar{v}_2 = volumen molar parcial del soluto a la temperatura de la mezcla; si la concentración del soluto en la fase estacionaria no es muy grande se puede suponer $\bar{v}_2 \approx v_2^0$ sin cometer mucho error.

v_2^0 = volumen molar del soluto a la temperatura de la columna.

El valor de la fracción molar del soluto en la fase estacionaria puede calcularse por la ecuación:

$$x = \frac{q W}{n_1 + q W} \quad [5.33]$$

donde las magnitudes que intervienen tienen el mismo significado que en 5.32 .

El sistema que hemos elegido para determinar su coeficiente de actividad con la técnica puesta a punto, ha sido el sistema n-hexano-escualano, por ser uno de los sistemas más estudiados en la bibliografía (94) (95) (96) (97) (98) (99) (100) (50) (58).

El escualano empleado ha sido purificado en una columna de gel de sílice y su pureza comprobada por espectrometría de masas. Como soporte se ha empleado un kie-

selgur calcinado a 1300°C, con un tamaño de partícula de 0,60-0,75 mm.; el bajo contenido de grupos silanol de este soporte nos ha permitido utilizarlo sin desactivación de su superficie.

Sobre este soporte se ha depositado el escualano en una proporción del 2,5%. La vibración del soporte durante la deposición de la fase se ha hecho mediante ultrasonidos con el fin de no romper las partículas de un sólido tan frágil. La cantidad exacta de fase depositada por gramo de soporte, se ha determinado mediante lavado de una muestra representativa de este con n-hexano hasta peso constante; esto ha permitido conocer W con una precisión de $\pm 0,001$ gr.

En la Fig. V-8 se da la isoterma de adsorción del n-hexano en escualano a 60°C, calculada mediante la ecuación 3.62.

Los valores del coeficiente de actividad para los diversos valores de la fracción molar de soluto se han calculado mediante la ecuación 5.32 . v_2^0 para el n-hexano se ha calculado a partir de su densidad a la temperatura de la columna (101). Los valores de B_{22} , B_{23} y B_{33} para el H_2 y el n-hexano a la temperatura de trabajo, se han calculado mediante ecuaciones de predicción (102) (103) (104) (105).

En la Tabla V-4 se comparan algunos de los valores

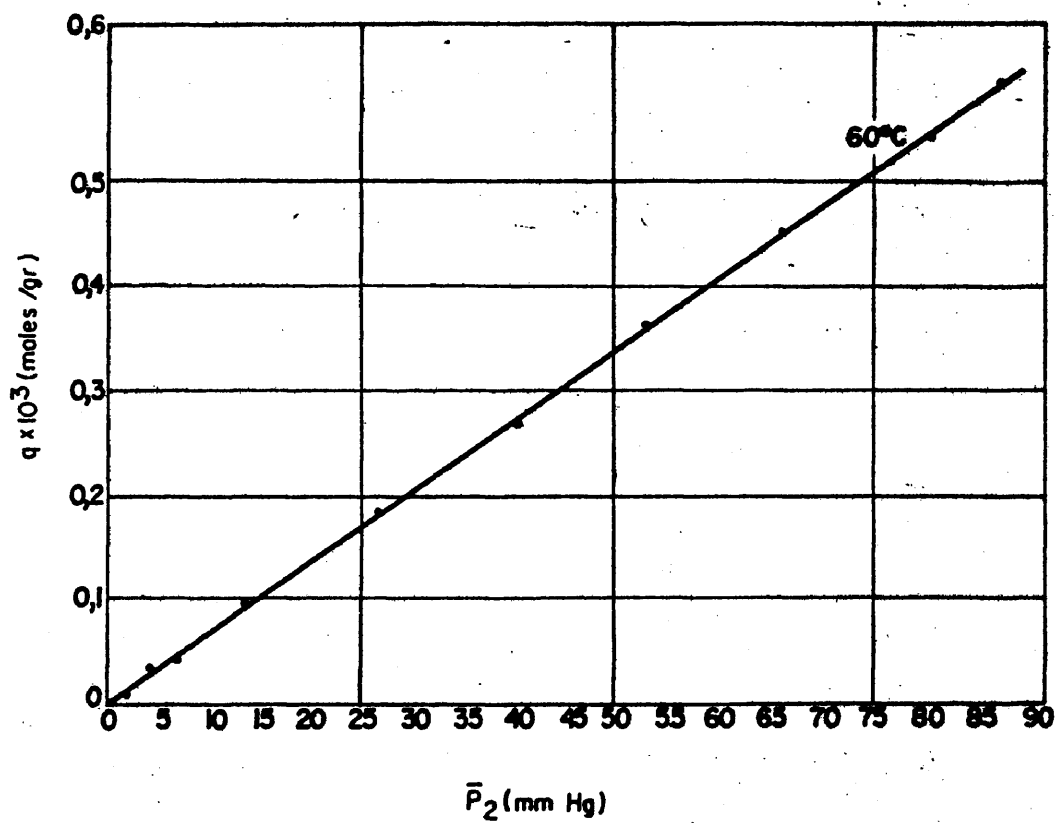


Fig. V. 8. Isotherma de reparto de n-hexano en escualano a 60°C

del logaritmo del coeficiente de actividad a dilución infinita para el sistema n-hexano -escualano encontrados en la bibliografía, con los obtenidos por nosotros.

TABLA V.4
=====

Logaritmo del coeficiente de actividad a dilución infinita para el sistema n-hexano-escualano.

<u>Método</u>	<u>Referencia</u>	<u>Temperatura</u>	<u>$\lg \gamma^\infty$</u>
Estático	(94)	30°C	-0.188
Estático	(95)	30°C	-0.188
Dinámico (Vol.Ret.)	(96)	65.5°C	-0.215
Dinámico (Vol.Ret.)	(97)	80°C	-0.171
Dinámico (Vol.Ret.)	(98)	80°C	-0.188
Dinámico (Frontal)	propio	60°C	-0.207

En la Fig. V-9 se representan los valores obtenidos del logaritmo del coeficiente de actividad, para distintos valores de la fracción molar de n-hexano en escualano comparados con algunos de los datos encontrados en la bibliografía.

De los resultados presentados en la Tabla V-4 y en la Fig. V-9 podemos deducir la concordancia entre los resultados obtenidos con la técnica puesta a punto y los encontrados en la bibliografía. El pequeño desacuerdo encontrado para los puntos correspondientes a pequeños valores de la fracción molar, pueden ser atribuidos a que estos puntos vienen afectados de mayor error, ya que algunas de las magnitudes que corresponden a estos puntos, toman valores muy pequeños.

De los resultados mostrados en la Tabla V-4 y en las Figs. V-8 y V-9 pueden deducirse que, para las condiciones experimentales empleadas, la técnica puesta a punto proporciona valores suficientemente fiables.

V.3. Naturaleza química de la superficie del vidrio pyrex tratada con la mezcla $\text{NH}_3\text{-N}_2$.

V.3.1. Capilares de vidrio tratados con la mezcla $\text{NH}_3\text{-N}_2$.

Los capilares de vidrio, después de ser tratados con la mezcla $\text{NH}_3\text{-N}_2$, según se ha expuesto en IV.2.3., presentaban en todos los casos una fuerte alteración de la tex

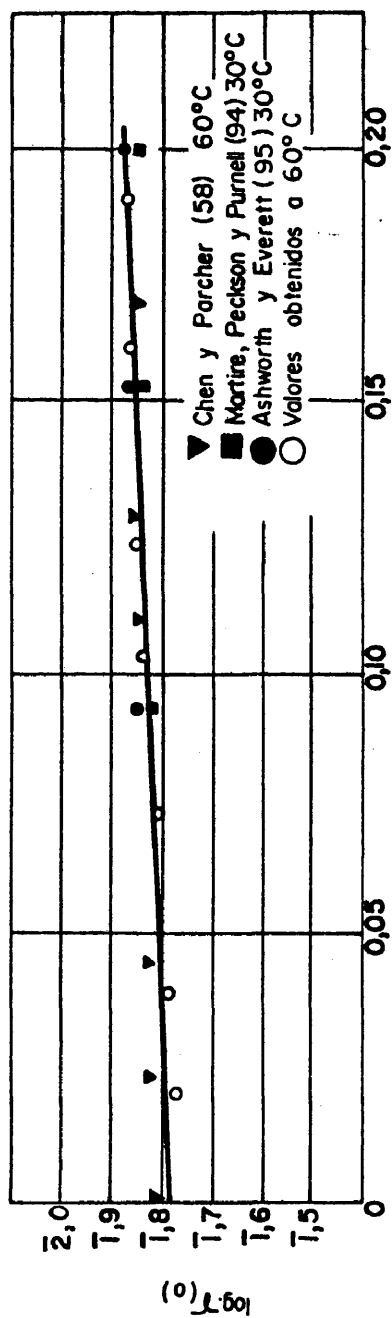


Fig. V.9. Valores del logaritmo del coeficiente de actividad en función de la fracción molar del soluto para el sistema n-hexano-escualano. Comparación entre resultados obtenidos experimentalmente y los encontrados en la bibliografía.

tura superficial del vidrio.

La alteración, observable a simple vista, consistía en un aumento considerable de la rugosidad de la pared interior del capilar, que le daba un aspecto de vidrio craqueado.

De esta simple observación, se deduce que el tratamiento del vidrio con la mezcla $\text{NH}_3\text{-N}_2$ modifica profundamente la naturaleza de la superficie del vidrio, provocando cambios importantes en su macrotextura.

La alteración de la pared interior del capilar de vidrio no era uniforme a lo largo de todo él. El tratamiento, que se producía en la zona de temperatura elevada, originaba allí una superficie rugosa que era "extendida" a toda la superficie interior del capilar al ser estirada la varilla.

Pudo observarse que el tratamiento no solo se producía en la superficie del vidrio, sino también en profundidad. Si el flujo de la mezcla era excesivo a la distancia entre el capilar metálico, que introduce a esta a la zona de tratamiento de la varilla y la entrada del horno de estirado era demasiado pequeño, el tratamiento producía capilares quebradizos difíciles de manejar.

Los capilares de vidrio después de haber sido tratados con la mezcla $\text{NH}_3\text{-N}_2$ fueron sometidos a análisis

químico. Para esto, se pulverizó la columna capilar en mortero de ágata, y sobre este polvo de vidrio se realizaron los ensayos. El ensayo con el reactivo Nessler dió en todos los casos resultados negativos, mientras que el análisis cuantitativo de nitrógeno por el método de Kjeldhal muestra que, en las condiciones de tratamiento indicadas en IV.2., se introducen unos 11-12 mgr. de nitrógeno por cada 100gr. de columna pulverizada.

De los resultados del análisis químico pueden deducirse dos conclusiones. En primer lugar, los resultados obtenidos con el reactivo Nessler, que resultaron negativos, muestran que si durante el proceso de tratamiento el nitrógeno es incorporado a la red del vidrio, este no se encuentra en la forma de amina primaria ($-\text{NH}_2$) ni de amina secundaria ($=\text{NH}$). En segundo lugar, el ensayo de Kjeldhal muestra que el nitrógeno se incorpora a la red del vidrio en cantidades apreciables, si se tiene en cuenta los tiempos tan cortos de tratamiento. La superficie interior del capilar es de unos $16 \text{ cm}^2/\text{gr.}$; teniendo en cuenta este dato y los resultados del análisis de nitrógeno por el método de Kjeldhal, puede deducirse que unos 28 átomos de nitrógeno se introducen por cada \AA^2 de superficie. Esta cantidad de nitrógeno introducida, aparentemente muy grande, indica que el tra-

tamiento no solo se produce en la superficie del vidrio, sino que penetra hacia el interior provocando la incorporación del nitrógeno en las capas internas. Este resultado está de acuerdo con la observación indicada previamente, de que el tratamiento tiene lugar en superficie y en profundidad.

Los estudios de rayos X realizados sobre vidrio porfirizado coinciden con los resultados antes expuestos. En la Fig. V-10 se representan los diagramas de difracción de rayos X de diferentes muestras de vidrio pyrex después de haber sido calentadas a temperaturas comprendidas entre 500 y 1200°C durante tres horas, en atmósfera de aire y de $\text{NH}_3\text{-N}_2$. Cuando el vidrio pyrex se calienta a 600°C en atmósfera de aire y de $\text{NH}_3\text{-N}_2$, la masa queda en forma de partículas más o menos compactas. A 800°C el comportamiento en aire es diferente del comportamiento en atmósfera de $\text{NH}_3\text{-N}_2$: mientras que en aire comienza a producirse una desvitrificación que origina importantes cantidades de α -cuarzo y α -cristobalita, en atmósfera de $\text{NH}_3\text{-N}_2$ la desvitrificación es inhibida y solo comienza a producirse a temperaturas mucho más altas, unos 1000°C. A 1200°C, la muestra tratada en atmósfera de $\text{NH}_3\text{-N}_2$ presenta un pequeño pico a un ángulo de difracción de $2\theta = 26,5^\circ$. Si aplicamos la ley de difracción de Bragg para este valor, teniendo en cuenta que

VIDRIO PYREX

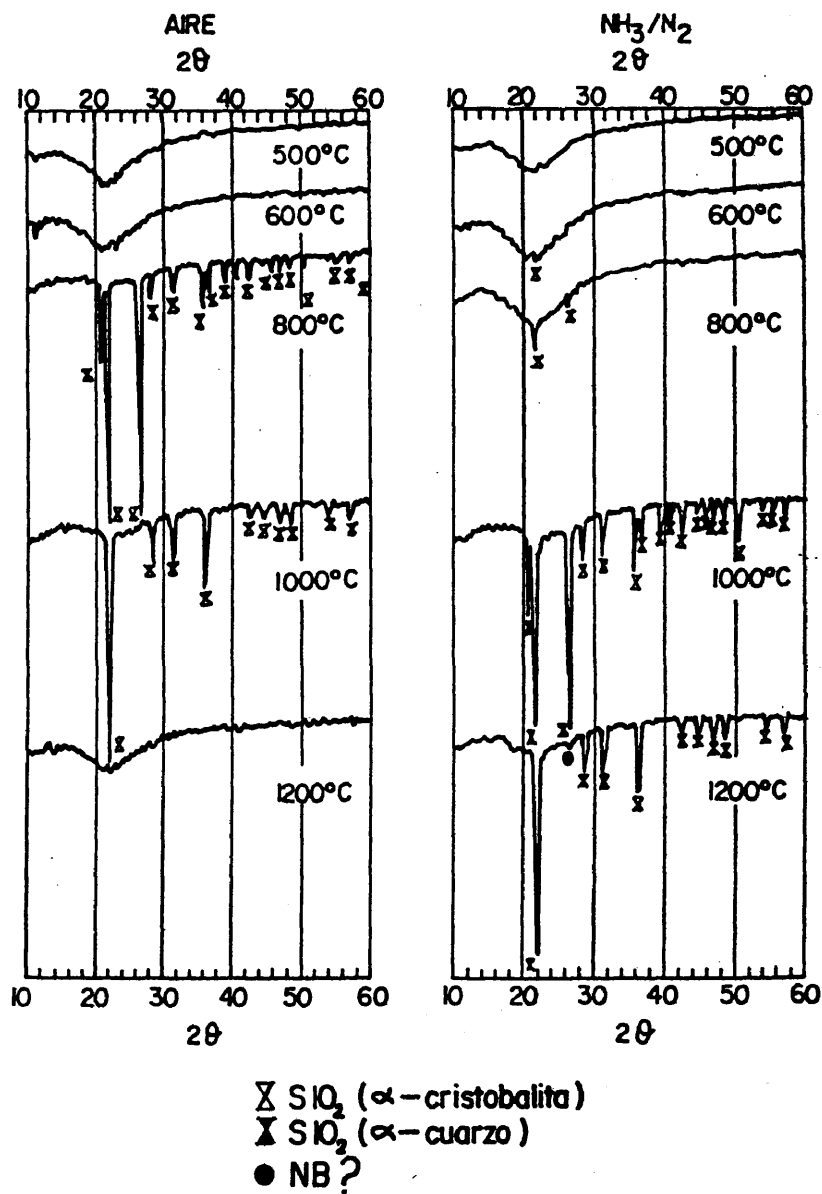


Fig. V. 10 Diagramas de difracción de rayos X correspondientes a muestras de vidrio pyrex después de su tratamiento en aire y en NH₃-N₂ a diferentes temperaturas.

trabajamos con anticátodo de cobre ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$) obtenemos un valor de $d = 3.38 \text{ \AA}$, para un máximo de difracción de primer orden. Este valor coincide bien con el de $d = 3.33 \text{ \AA}$ suministrado por las tablas ASTM para el pico de $I/I_0 = 100$ del nitruro de boro.

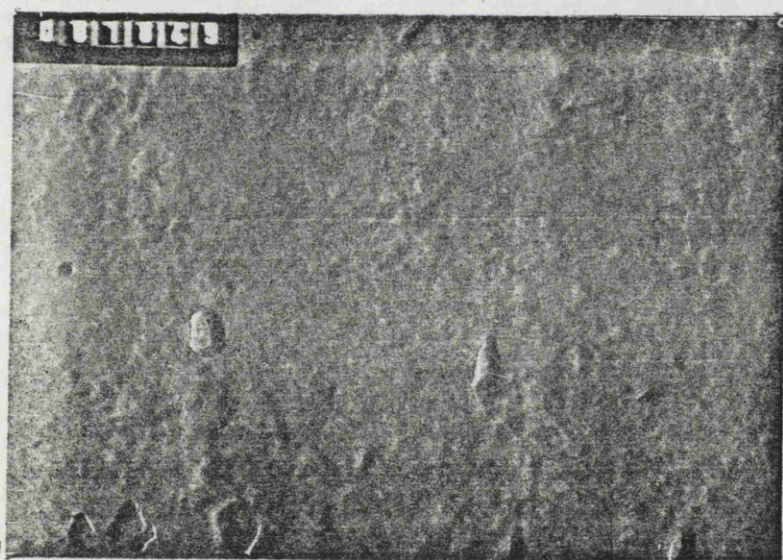
De los diagramas de rayos X y de las observaciones hechas sobre las partículas calentadas en atmósfera de aire y de $\text{NH}_3\text{-N}_2$, puede deducirse que mientras las partículas calentadas en aire presentan un proceso de reblandecimiento normal (que comienza hacia los 800°C y está terminado a 1200°C), las partículas calentadas en atmósfera de $\text{NH}_3\text{-N}_2$ no comienzan a reblandecer hasta los 1000°C y este proceso se prolonga más allá de los 1200°C , a juzgar por los picos que aparecen en el diagrama de rayos X.

Los resultados de rayos X indican que el tratamiento del vidrio con la mezcla $\text{NH}_3\text{-N}_2$ origina una alteración importante en la temperatura de reblandecimiento y en el proceso de desvitricación, probablemente debido a la formación de nitruro de boro.

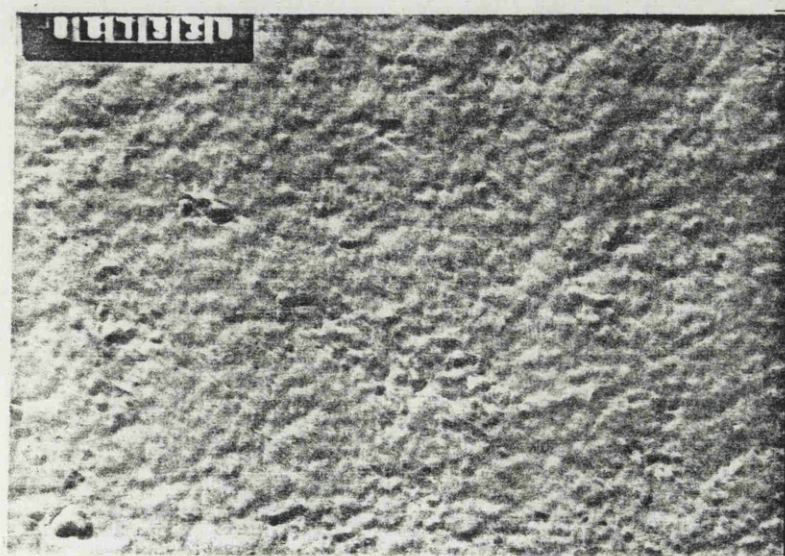
Los resultados del estudio por microscopía electrónica de la superficie del vidrio pyrex calentado a 800°C en atmósfera de aire y en atmósfera de $\text{NH}_3\text{-N}_2$, se dan en la Fig. V-11. Estos resultados confirman las suposiciones hechas anteriormente.



(a)



(b)



(c)

Fig. V.11. Microfotografías de la superficie del vidrio pyrex. (a) Calentado en aire a 800°C (x 12600). (b) Calentado en atmósfera de $\text{NH}_3\text{-N}_2$ a 800°C (x 25200). (c) Sin tratar (x 25200).

El vidrio pyrex calentado a 800°C en aire presenta un proceso normal de separación de fases (Fig. V.11.(a)) estas fases son ricas en boratos alcalinos dejando una matriz rica en sílice y fácilmente desvitrificable, como se puede apreciar por rayos X. El proceso de separación en fases es inhibido cuando el calentamiento se realiza en atmósfera de $\text{NH}_3\text{-N}_2$ (Fig. V.11.(b)), en este caso la superficie permanece inalterada, siendo su microtextura idéntica a la del vidrio de partida (Fig. V.11.(c)).

Todos estos resultados pueden interpretarse a través de la incorporación de nitrógeno a la red del vidrio. Este proceso está relacionado con el contenido en boro del vidrio empleado. La experiencia demuestra que un vidrio de silicatos alcalinos no es capaz de incorporar nitrógeno a la red o lo hace en una proporción muy pequeña. La cantidad de nitruro de boro formada para una misma temperatura de tratamiento, crece con el contenido en boro del vidrio tratado (106).

En el vidrio pyrex la cantidad de boro que sustituye al silicio en la red, es muy pequeña (107) y la mayor parte se encuentra formando zonas ricas en boro al lado de otras que son ricas en sílice.

La incorporación de nitrógeno a la red del vidrio hace de puente entre estas dos zonas, retrasando considerablemente la separación de fases y el proceso de des

vitricación, Por otra parte, la incorporación de nitrógeno debe ser un proceso que, comenzando en la superficie del vidrio, progresa hacia el interior a medida que el amoníaco alcanza las capas internas. Esto puede originar capas de diferente estructura química con distinto coeficiente de dilatación que produce tensiones entre las capas externas e internas; estas tensiones son las causas del agrietamiento de la superficie que dá a la pared interior de las columnas capilares el aspecto craqueado que presentan.

Los resultados hasta ahora mostrados coinciden con el hecho, conocido desde hace varios años, de que el amoníaco se quimisorbe sobre los vidrios silicobóricos que han sido desgasificados a temperaturas superiores a 600°C (108).

Mulfinger y Mayer (109), estudiando el mecanismo de disolución de nitrógeno en vidrios fundidos, demuestran que este gas puede reaccionar con los átomos del retículo vitreo dando lugar a grupos amina ($-NH_2$), que quedan incorporados a la estructura vitrea. El mecanismo de re-acción propuesto por estos autores, supone además la formación de grupos $=NH$ y nitruro ($-\overset{|}{N}-$) en el vidrio, aunque no aportan datos concluyentes que prueben su existencia.

La quimisorción de amoníaco por los vidrios porosos

ha sido estudiada por la espectrofotometría infrarroja, sin que se haya llegado a demostrar con claridad la naturaleza química de todas las especies que se producen. Sin embargo, de los estudios del proceso de quimisorción del amoniaco por este tipo de vidrio, se ha podido poner de manifiesto como el boro juega un papel capital.

Cant y Little (110) aportan una prueba importante sobre la quimisorción del amoniaco por el vidrio poroso. Muestran que las bandas atribuidas al enlace B-N en espectroscopía infrarroja no aparecen cuando se emplea carbosil en lugar de este vidrio, y deducen que la quimisorción esta relacionada con los puntos ácidos de Lewis (boro y alúmina) que existen en el vidrio poroso, pero que no estan presentes sobre carbosil.

Low y Ramasubramanian (111), han demostrado que sobre la superficie del vidrio poroso existen dos puntos ácidos de diferente comportamiento desde el punto de vista químico: los grupos silanol (SiOH) y los grupos boranol (BOH). Altug y Hair (112), empleando un procedimiento de titulación, demuestran la mayor acidez de los BOH ($\text{pK} = 5.1$) que de los SiOH ($\text{pK} = 7.0$) superficiales.

Low, Ramasubramanian y Rao (48), demuestran claramente que el boro presente en la superficie del vidrio poroso quimisorbe el amoniaco, cuando este ha sido desgasificado a la temperatura de 800°C . Las bandas que a-

parecen en el espectro de infrarrojos a 3569 y 3479 cm^{-1} , son atribuidas a las vibraciones de tensión simétricas y antisimétricas respectivamente de la estructura $=\text{BNH}_2$. La banda de débil intensidad que aparece a 3455 cm^{-1} , cuando la muestra de vidrio poroso tratada con amoníaco ha sido calentada a 700°C , es atribuida a la vibración de tensión del enlace N-H, en aminas secundarias. Según los autores, el boro presente en la superficie del vidrio poroso, liberado de su OH, es capaz de descomponer el amoníaco para originar grupos B-NH_2 con la liberación de un radical ionio (H.) que reaccionará posteriormente con el resto de los componentes de la red del vidrio. Sin embargo, no se da ninguna justificación del mecanismo por el que se producen las aminas secundarias.

Aleixandre, Fernandez y Oteo (106) trabajando con vidrios de borato, aportan importantes pruebas sobre el proceso de tratamiento del vidrio con amoníaco gaseoso. Tratando partículas de $60\text{ }\mu\text{m}$. con la mezcla $\text{NH}_3\text{-N}_2$ a temperaturas comprendidas entre 600°C y 1200°C durante dos horas, observan que el nitrógeno incorporado a la red del vidrio se encuentra de dos formas diferentes: una soluble en ácido clorhídrico, atribuida a los grupos $-\text{NH}_2$ y $=\text{NH}$ unidos al boro, y otra, insoluble en ácido clorhídrico, que es atribuida al grupo $-\text{N}-$. La cantidad de nitrógeno soluble en clorhídrico, disminuye al

aumentar la cantidad de grupos nitruro presentes en el vidrio. Los difractogramas de rayos X de los vidrios tratados, muestran en todos los casos un pico de difracción a $2\theta = 26,5^\circ$ atribuidos al nitruro de boro. A partir de él deducen los autores que el contenido en nitruro de boro en el vidrio tratado, aumenta con el contenido en boro del vidrio de partida. Para una misma composición del vidrio, el nitrógeno incorporado a la red en forma de nitruro de boro, aumenta con la temperatura de tratamiento. En el vidrio de borato de sodio, de composición 90:10 molar, la presencia de nitruro de boro puede detectarse a la temperatura de 600°C . El mecanismo propuesto implica una auténtica reacción química del amoníaco con los enlaces B-O-B del vidrio, aunque una reacción directa de este con los grupos BOH es admitida como posible.

Blonfield y Little (113) estudiando la quimisorción del amoníaco por la sílice, empleando la técnica de espectroscopia de infrarrojos, llegan a la conclusión de que la sílice, en determinadas condiciones, puede quimisorber el amoníaco. Los resultados observados sobre el vidrio poroso son justificados por los autores teniendo en cuenta la mayor reactividad que presenta el boro frente al amoníaco, debido a su deficiencia electrónica. Sin embargo no encuentran ninguna banda que corresponda al Si-NH-Si, por esto ponen en duda la presencia de aminas secun-

darias tanto en la sílice como en los vidrios porosos. Según estos autores el grupo hidroxido superficial bloquea los puntos activos de la sílice y del vidrio impidiendo la quimisorción del amoniaco.

Nieto y Oteo (114) han probado la presencia de aminas primarias, secundarias y nitruros en la superficie de un vidrio de borato de litio. Por medio de las pérdi das de peso que experimentan las muestras al ser trata das a temperaturas comprendidas entre 700 y 1200°C, miden la energía de activación necesaria para formar cada una de estas especies. Los valores encontrados son: 11 Kcal/mol para la formación de los grupos $-NH_2$, 26 Kcal/mol para la formación de los grupos $=NH$ y 9 Kcal/mol para la formación de los grupos $-N^I-$.

La quimisorción del amoniaco por los vidrios silico borícos es un fenómeno comprobado ampliamente (115-121) en el que tanto el boro como el silicio (113,122-125) intervienen. El comportamiento de estas dos especies químicas es diferente desde el punto de vista cuantitativo. Debido a su deficiencia eletrónica, el boro quimisorbe más facilmente el amoniaco que el silicio. En este proceso de quimisorción es muy importante que el boro este deshidratado; este hecho justifica por qué una corriente de NH_3-N_2 debe estar en contacto con el vidrio desde el principio del calentamiento, para eliminar el agua que

se desprende del vidrio. Los átomos de boro actúan como puntos de descomposición del NH_3 originando las aminas primarias por roturas de puentes B-O-B o de puentes B-O-Si (aunque este último es menos abundante que el primero en el vidrio pyrex y en el vidrio poroso). Este proceso de introducción de los grupos $-\text{NH}_2$ en la superficie del vidrio debe de comenzar a temperaturas relativamente bajas a juzgar por las 11 Kcal/mol estimadas como valor de la energía de activación (114) y por haberse detectado la presencia de grupos $-\text{NH}_2$ en vidrios tratados a la temperatura de 300-400°C (106) e incluso a 200-250°C (48, 126-128). La reacción directa entre el B-OH y amoníaco para originar los grupos $-\text{NH}_2$ que ha sido propuesta (106) no parece justificable a la vista del aumento de grupos OH en la superficie del vidrio al tratar la muestra con amoníaco (48, 121, 127).

La presencia de aminas secundarias en vidrio, propuesta por diversos autores (48, 120, 127, 3), ha sido puesta claramente de manifiesto por Aleixandre, Fernandez y Oteo (106), al demostrar que los grupos B-NH-B no son más que el producto a que conduce el proceso iniciado en la reacción de formación de $-\text{NH}_2$. El mecanismo dado por estos autores, coincide con las suposiciones hechas por Blonfield y Little (113) sobre el posible mecanismo de formación de estos grupos en el caso de que la banda

que aparece a 3455 cm^{-1} en el espectro de infrarrojos sea debida a las vibraciones de tensión de las aminas secundarias (48). Este mecanismo, que implica la reacción entre amina primaria ya formada y un grupo hidroxilo vecino en la superficie del vidrio, justifica la energía de activación de 26 Kcal/mol. atribuida a este proceso (114).

La presencia de grupos nitruro en el vidrio pyrex, demostrada por rayos X, coincide con los resultados obtenidos por otros autores (106) en vidrios de boratos. Esta tercera etapa de la reacción constituye el proceso más estable según se deduce del valor de su energía de activación (9 Kcal/mol.) (114). Para llegar a su formación son necesarias dos condiciones: temperaturas del tratamiento elevadas (superiores a 800°C para un vidrio tipo pyrex) y concentraciones de amoníaco también elevadas. No deja de ser extraño que esta especie no haya sido descrita en la bibliografía más que en una ocasión, pero si se tienen en cuenta las condiciones necesarias para su formación, podemos justificar este hecho. El único trabajo encontrado en la bibliografía en el que se trata al vidrio con amoníaco a la temperatura de 800°C es el de Low, Ramasubramanian y Rao (111) quienes utilizan una presión de amoníaco de 25 mmHg. en una célula de medida de dimensiones reducidas. La cantidad de amo-

niaco empleada por estos autores es muy pequeña; además hay que tener en cuenta que en las condiciones de tratamiento la descomposición del amoniaco es elevada (ver Tabla V-5). La presencia de nitrógeno en la mezcla gaseosa desplaza el equilibrio hacia la formación de amoniaco impidiendo que este se descomponga a las temperaturas elevadas a las que tiene lugar el tratamiento.

En resumen, podemos decir que los resultados obtenidos estan de acuerdo con el mecanismo de reacción del amoniaco con la superficie del vidrio en la que el boro esta presente, propuesto por Aleixandre, Fernandez y Oteo. Las condiciones impuestas por el estirado de la varilla hacen que la reacción se encuentre desplazada hacia la formación de los grupos nitruro. La temperatura de tratamiento alrededor de los 900°C , y el hecho de estar barriendo continuamente la superficie de la varilla a estirar con una corriente gaseosa anhidra, son condiciones que deben favorecer la deshidratación de los grupos SiOH y BOH que se encuentran en la superficie. Por último el craqueado que experimenta la superficie interior del capilar tratado hacen que este aumente su factor de rugosidad en una cantidad estimada como cuatro veces el valor de la rugosidad inicial. La superficie del vidrio pyrex después de ser tratada con la mezcla $\text{NH}_3\text{-N}_2$ contendrá menos grupos SiOH y BOH que ántes de serlo y muchos de

TABLA V.5

Porcentaje de NH_3 en equilibrio con 3 H_2 y 1 N_2 a diferentes temperaturas y presiones (129).

Temperatura °C	% amoniaco			
	10 atm.	30 atm.	50 atm	100 atm.
200	50.66	67.56	74.38	81.54
250	28.34	47.22	56.33	67.24
300	14.73	30.25	39.41	52.04
350	7.41	17.78	25.23	37.35
400	3.85	10.15	15.27	25.12
450	2.11	5.86	9.15	16.34
500	1.21	3.49	5.56	10.61
550	0.76	2.18	3.45	6.82
600	0.49	1.39	2.26	4.52
650	0.33	0.96	1.53	3.11
700	0.23	0.68	1.05	2.18

los puentes Si-O-B y B-O-B habrán sido sustituidos por
Si-N-B, Si-N-B y B-N-B. Por tanto, el tratamiento del
 $\begin{array}{ccc} \text{Si} & \text{B} & \text{B} \\ | & | & | \end{array}$
vidrio pyrex con la mezcla $\text{NH}_3\text{-N}_2$ hará la superficie
más homogénea desde el punto de vista energético.

Las hipótesis que acabamos de hacer sobre la natu
raleza del vidrio pyrex después de haber sido tratada
con la mezcla $\text{NH}_3\text{-N}_2$, se ven confirmadas por los resul
tados obtenidos en la adsorción de diferentes moléculas
orgánicas sobre las columnas capilares de vidrio.

En las Figs. V-12 a V-16 y en la Tabla V-6 se re
sumen los resultados obtenidos en el estudio de la adsor
ción de diferentes moléculas orgánicas sobre capilares
de vidrio tratados con la mezcla $\text{NH}_3\text{-N}_2$ y sin tratar.

En todos los casos ha podido apreciarse que los ca
pilares sometidos al tratamiento con la mezcla $\text{NH}_3\text{-N}_2$
presentan una adsorción mucho menor que los capilares
que no han sido tratados.

Este resultado puede explicarse teniendo en cuenta
que la superficie del vidrio tratado ha sufrido un pro-
fundo cambio en su naturaleza química, que le ha hecho
mucho menos activa, al haber disminuido su contenido en
OH superficiales y al haber cambiado gran parte de un
oxígeno superficial por nitrógeno.

V.3.2. Tratamiento de partículas de vidrio con la mezcla amoníaco-nitrógeno

Tabla V.6.

Cantidad adsorbida q (μ moles/m²) sobre diversas concentraciones C sobre capilares de vidrio pyrex tratados con la mezcla NH₃-N₂ y no tratados.

Capilar de vidrio	C (moles/ml)	Benceno			Metil etil cetona 78°C	Etanol 78°C	Nitrometano 78°C	Piridina 79°C
		99°C	70°C	54°C				
No tratado	0,1	1,7	3,3	4,0	1,5	1,6	1,0	1,2
tratado	0,1	0,3	0,4	0,6	0,4	0,3	0,3	0,5
No tratado	0,2	2,6	3,6	4,4	1,7	1,8	1,1	1,3
tratado	0,2	0,3	0,5	0,7	0,5	0,4	0,4	0,6
No tratado	0,4	2,8	3,6	4,6	1,7	1,9	1,2	—
tratado	0,4	0,4	0,6	0,8	0,5	0,5	0,5	—
No tratado	0,6	3,0	4,0	4,8	1,8	2,2	—	—
tratado	0,6	0,5	0,7	0,9	0,6	0,5	—	—

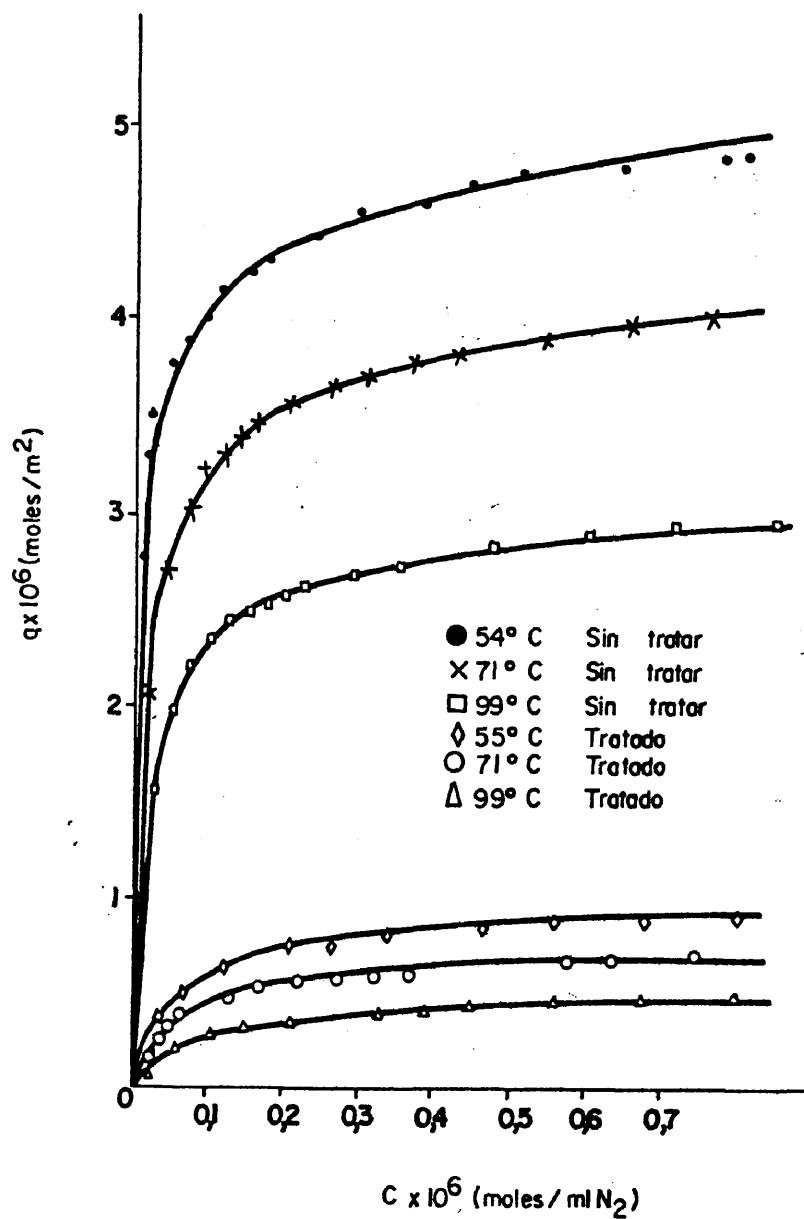


Fig. V.12. Isothermas de adsorción de benceno sobre vidrio pyrex sin tratar y tratado en NH₃-N₂.

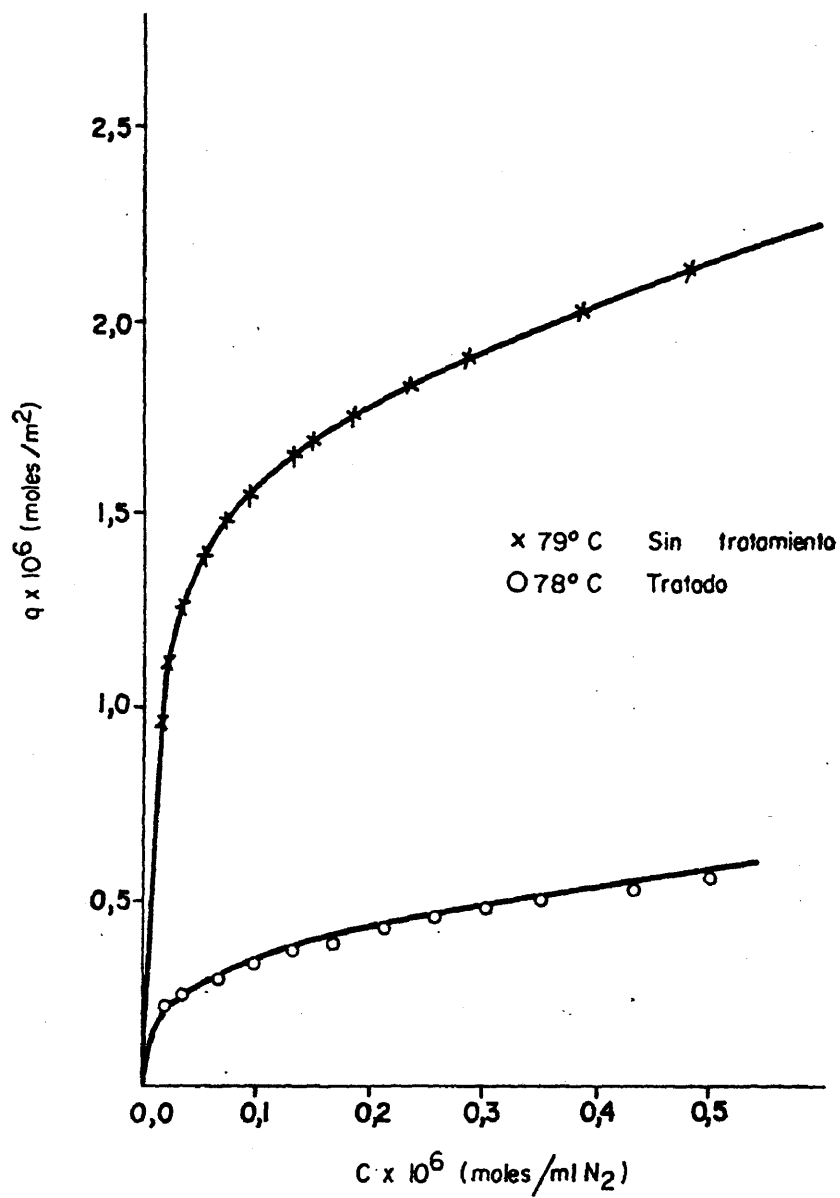


Fig. V. 13. Isothermas de adsorción de etanol sobre vidrio pyrex sin tratar y tratado en NH₃-N₂.

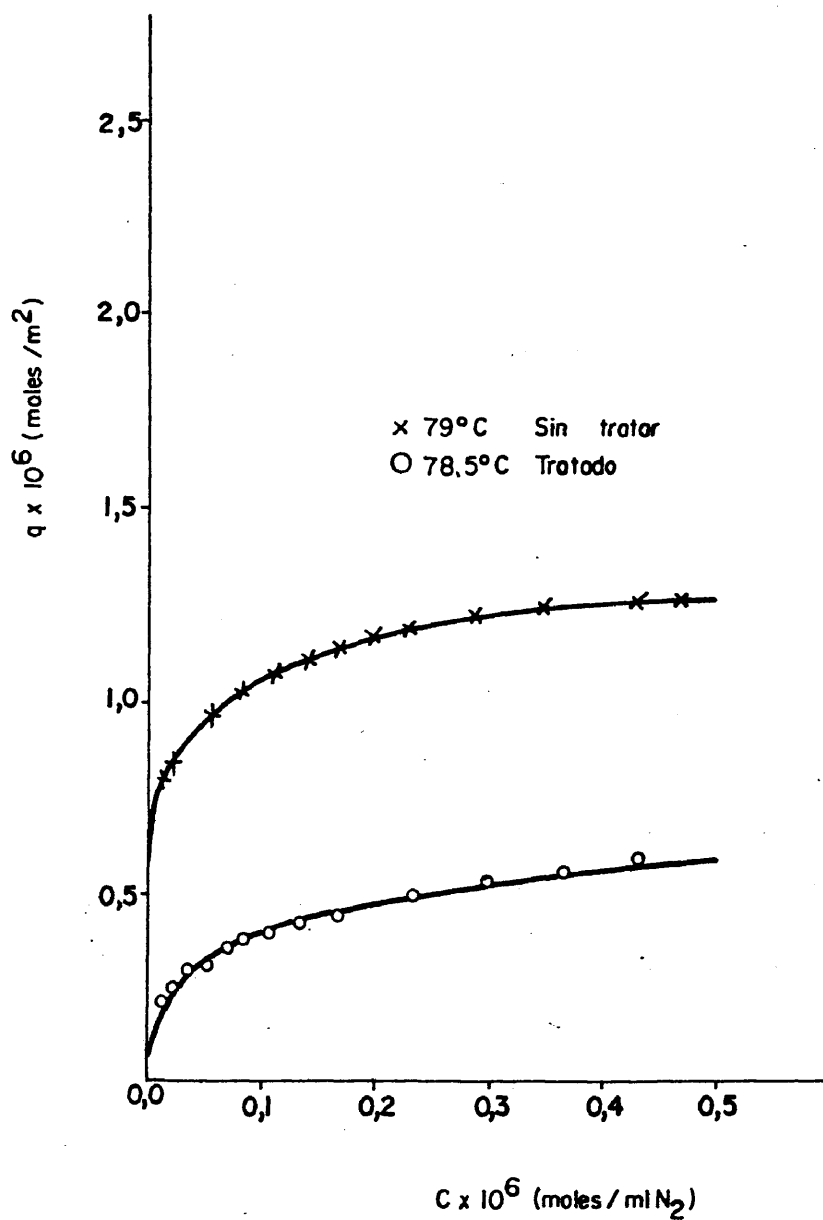


Fig. V. 14. Isotermas de adsorción de nitrometano sobre vidrio pyrex sin tratar y tratado en NH₃-N₂.

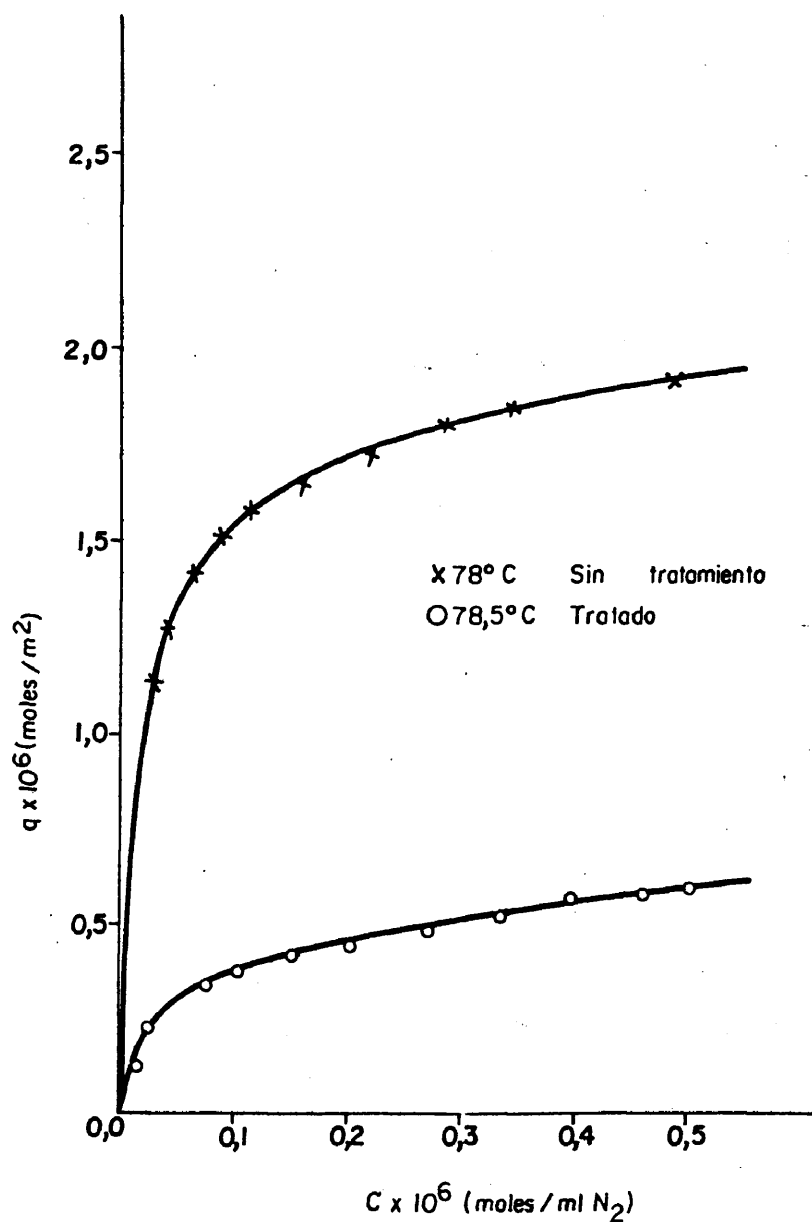


Fig. V. 15. Isotermas de adsorción de metil-etil cetona sobre vidrio pyrex sin tratar y tratado en NH₃-N₂

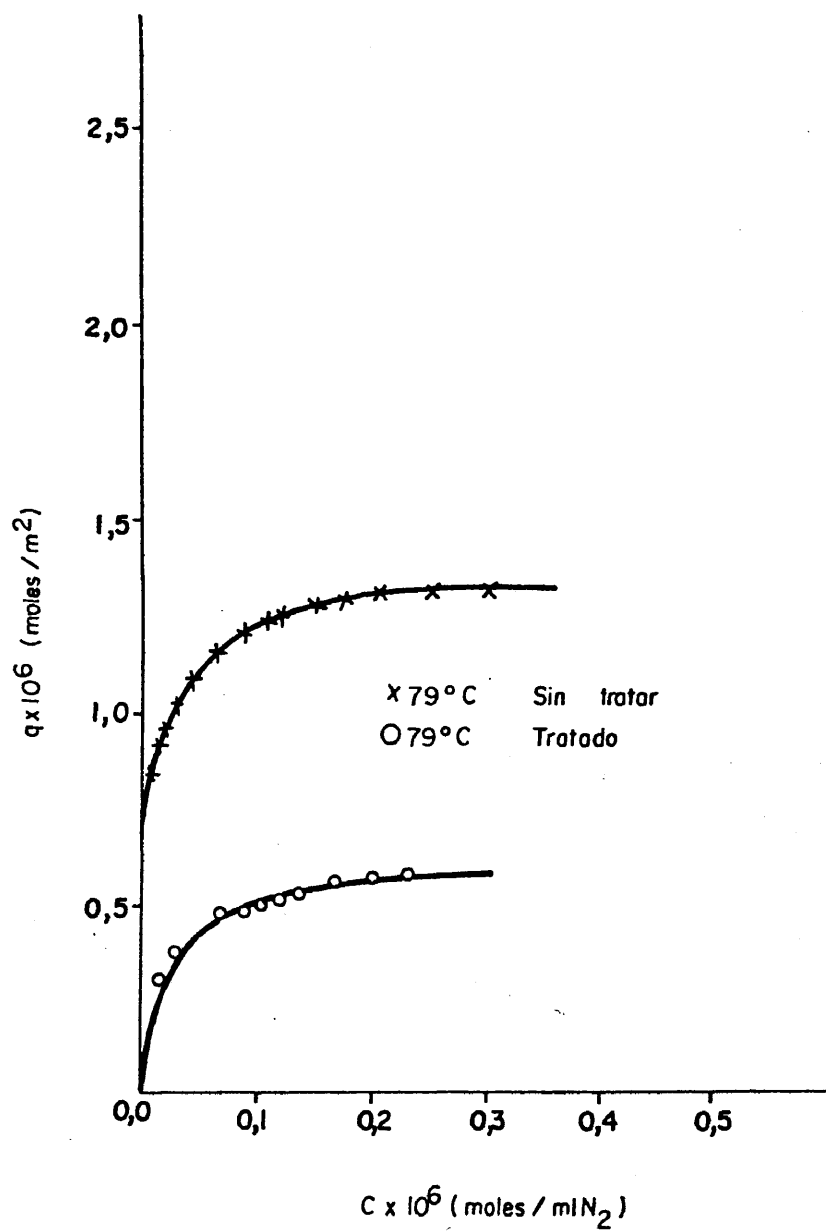


Fig. V. 16. Isotermas de adsorción de piridina sobre vidrio pyrex sin tratar y tratado en NH₃-N₂

Los resultados de la adsorción que acabamos de describir, según se ha dicho en III.3.2., son solamente aproximados. Por esto, no pueden sacarse de ellos conclusiones más precisas acerca de la naturaleza de la superficie estudiada.

Para obtener una idea más exacta de los cambios producidos en la superficie del vidrio pyrex al ser tratados con la mezcla $\text{NH}_3\text{-N}_2$, se ha hecho el estudio de la adsorción sobre partículas de este vidrio sometidas a diferentes condiciones de tratamiento, empleando un método más preciso descrito en IV.5.

Las partículas de vidrio pyrex de tamaño 0,60-0,70 mm. han sido calentadas en atmósfera de $\text{NH}_3\text{-N}_2$ a temperaturas de 600°C, 800°C, 900°C, 1000°C y 1200°C, según el procedimiento descrito en IV.2.1.

Durante el proceso de tratamiento se ha observado que las partículas calentadas a temperaturas inferiores a 1000°C en atmósfera de $\text{NH}_3\text{-N}_2$, no presentaban ningún reblandecimiento ni sinterización. El proceso de reblandecimiento se comenzó a producir a la temperatura de 1000°C alcanzando un máximo a 1200°C.

El aspecto craqueado que presentaba la superficie de las columnas capilares de vidrio sometidas al tratamiento de $\text{NH}_3\text{-N}_2$, se volvió a observar en las partículas de vidrio. El brillo característico de su superficie

se iba perdiendo a medida que la temperatura de tratamiento aumentaba, y a los 900°C las partículas tomaban un aspecto cerámico. A temperaturas de tratamientos superiores a ésta el brillo del vidrio se recuperaba de nuevo.

La observación al microscopio óptico de las partículas del vidrio tratadas entre 700°C y 1000°C muestran que en todos los casos contienen un gran número de burbujas en su interior. Pudo observarse que la concentración de burbujas se hace mayor a medida que la temperatura de tratamiento se aproxima a los 1000°C.

Las pérdidas de peso que experimentan las partículas de vidrio al ser tratadas a diferentes temperaturas, y la superficie específica de las mismas, determinada por la técnica descrita en IV.5.3., se representan en la Fig. V.17. Los valores de las pérdidas de peso observadas muestran que estos valores son demasiado elevados para ser debidas solamente al calentamiento de la muestra. Estas pérdidas de peso son provocadas por la reacción que tienen lugar entre el NH_3 y el vidrio pyrex. El mismo tipo de curva de pérdida de peso ha sido encontrada en los vidrios de boratos al ser tratados en atmósfera de $\text{NH}_3\text{-N}_2$ (106). La diferencia en las curvas de pérdidas de peso encontradas en la bibliografía y los aquí obtenidos es puramente cuantitativa. Este hecho está justificado.

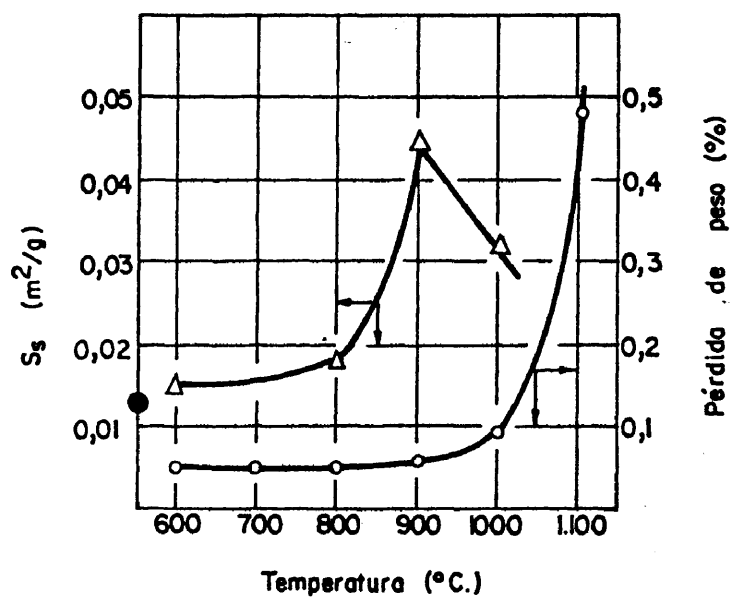


Fig. V. 17. Pérdidas de peso y superficie específica del vidrio Pyrex calentado en atmósfera de NH_3-N_2 a diferentes temperaturas.
 ● S_s (m²/g.) del vidrio Pyrex sin tratar.

tificado, como ya se ha indicado, por el pequeño conte
nido en boro del vidrio pyrex frente a los vidrios de
boratos. En apoyo de esta hipótesis cabe decir, que en
el trabajo citado se encuentran disminuciones de hasta
un 12% de las pérdidas de peso cuando el contenido en
boro pasa del 90% al 70%, para el mismo tipo de catión
modificador de red.

El incremento de la superficie específica puede
ser justificado por el aumento de rugosidad que experimen
tan las partículas al ser tratadas a temperaturas
inferiores a 900°C. Este aumento de rugosidad está relacionado
con la pérdida del brillo del vidrio a medida
que crece la temperatura de tratamiento. Queda por justificar
el hecho de que a partir de 900°C la superficie
específica de las partículas tratadas comienza a disminuir. Esta disminución de la superficie específica, coincide
con el comienzo del reblandecimiento de las partículas
de vidrio. En estas condiciones, parte del vidrio fundido
recubrirá la superficie de las partículas provocando
de esta manera una disminución de la superficie específica. Este hecho justifica la recuperación del brillo
vitreo observado a 1000°C. Nieto y Oteo (11⁴), en un estudio
por microscopia electrónica de barrido de partículas
de vidrio de borato de litio calentadas a diferentes
temperaturas en atmósfera de amoníaco-nitrógeno, encuendan

tran que el tratamiento a temperaturas cada vez más elevadas va acompañado de un resquebrajamiento de la superficie del vidrio; pero existe una temperatura crítica (siempre superior a la del reblandecimiento del vidrio estudiado) a la que por las grietas comienza una "erupción" de vidrio fundido procedente del interior del grano, este vidrio fundido corre por la superficie exterior de la partícula llenando las grietas existentes. Este hecho coincide con la disminución de la superficie específica observada a partir de una cierta temperatura.

Toda esta serie de fenómenos observado sobre las partículas de tamaño 0,60-0,70 mm. y que acabamos de describir, hacen pensar que en el tratamiento pueden distinguirse dos etapas: una a temperaturas inferiores a 900°C y otra a temperaturas superiores. Este hecho y el que 900°C sea una temperatura próxima a la que tiene lugar el estirado de la varilla de vidrio, justifica el que la muestra tratada a 900°C haya sido elegida para estudiar sobre ella la adsorción de diferentes sustancias orgánicas. Los resultados obtenidos de esta adsorción se han comparado con los obtenidos sobre la muestra tratada a 600°C. y los obtenidos sobre la muestra sin tratar, que serán tomados como referencia.

Las sustancias orgánicas empleadas como adsorbatos han sido elegidas según el criterio de Kiselev (52).

se ha empleado n-hexano (adsorbato del grupo A capaz de dar solamente interacciones no específicas en cualquier tipo de adsorbato), 1-hexeno y benceno (adsorbatos del grupo B, que pueden interaccionar de forma no específica con los adsorbentes tipo I y de forma específica con los adsorbentes tipo II y tipo III) y metanol (que pertenece a los adsorbatos del grupo D capaz de producir interacciones no específicas con los adsorbatos tipo I e interacciones específicas con los adsorbatos tipo II y tipo III).

La cantidad de n-hexano, 1-hexeno, benceno y metanol adsorbida por la unidad de superficie sobre las muestras estudiadas se representa en las Figs, V-18 a V-29 y en las Tablas V-7, V-8 y V-9.

Pudo observarse que el vidrio tratado a 600°C presenta una adsorción que en muchos casos es mayor que la del vidrio sin tratar, especialmente en el caso del benceno. En el vidrio tratado a 900°C ocurre al contrario; la adsorción para los compuestos estudiados es menor que en el vidrio de partida, a excepción del metanol, para el que la adsorción es bastante mayor.

El n-hexano no presenta gran variación del calor isostérico de adsorción de unas muestras a otras. Para cantidades adsorbidas inferiores a las necesarias para formar una monocapa, este valor es de 8-9 Kcal/mol.

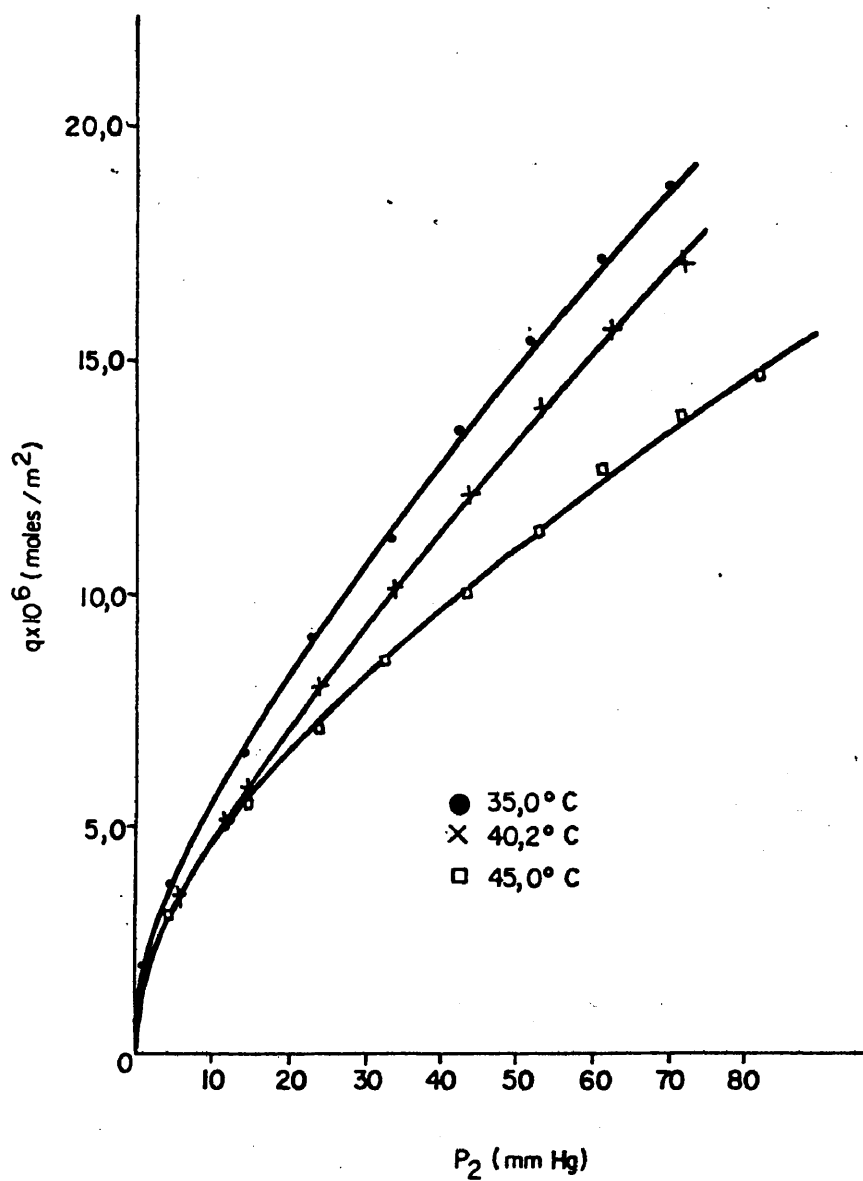


Fig. V. 18. Isothermas de adsorción de n-hexeno sobre vidrio pyrex sin tratar.

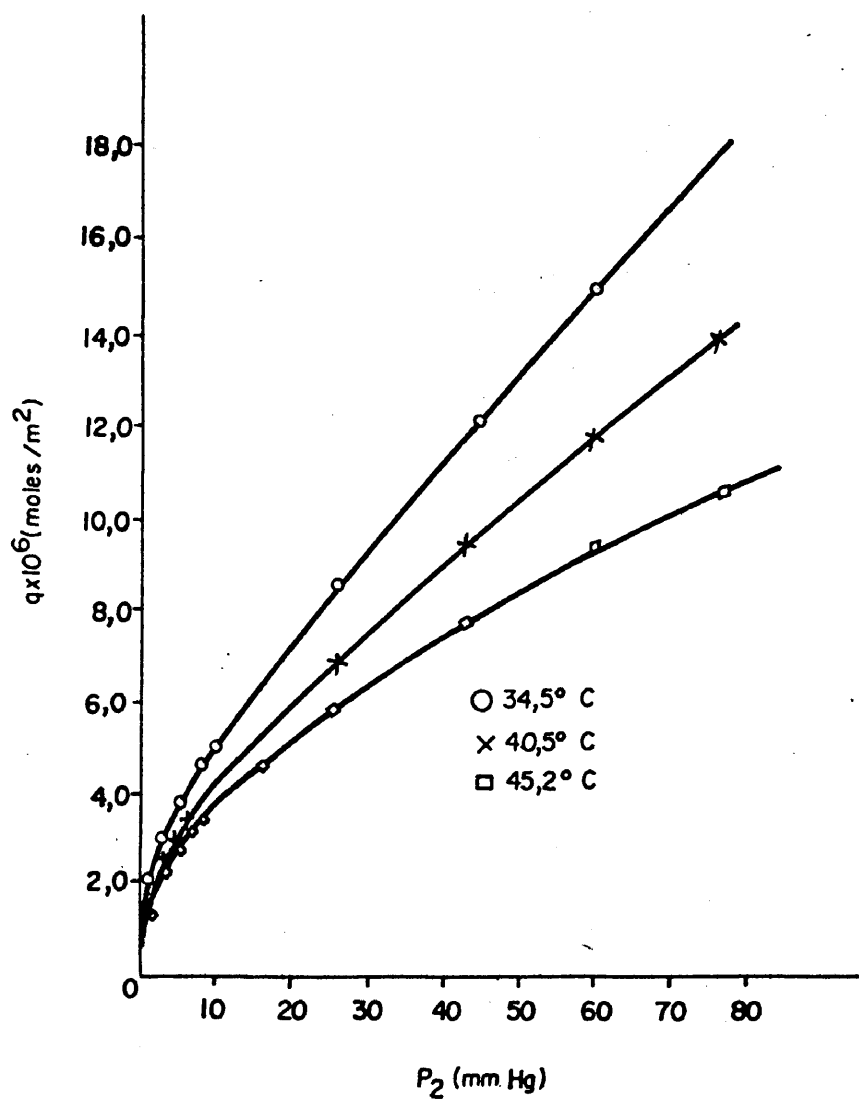


Fig. V.19. Isothermas de adsorción de 1- hexeno sobre vidrio pyrex sin tratar

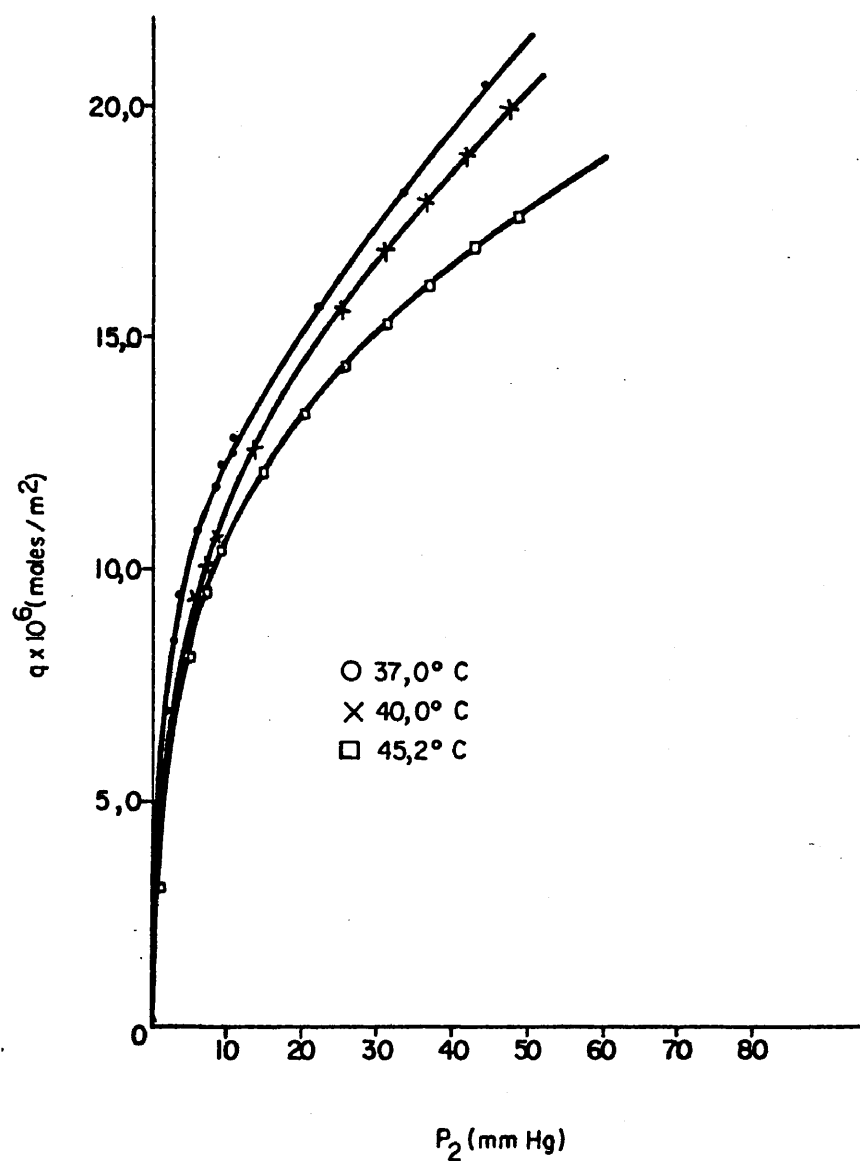


Fig. V.20 Isotermas de adsorcion de ben-
ceno sobre vidrio pyrex sin tra-
tar.

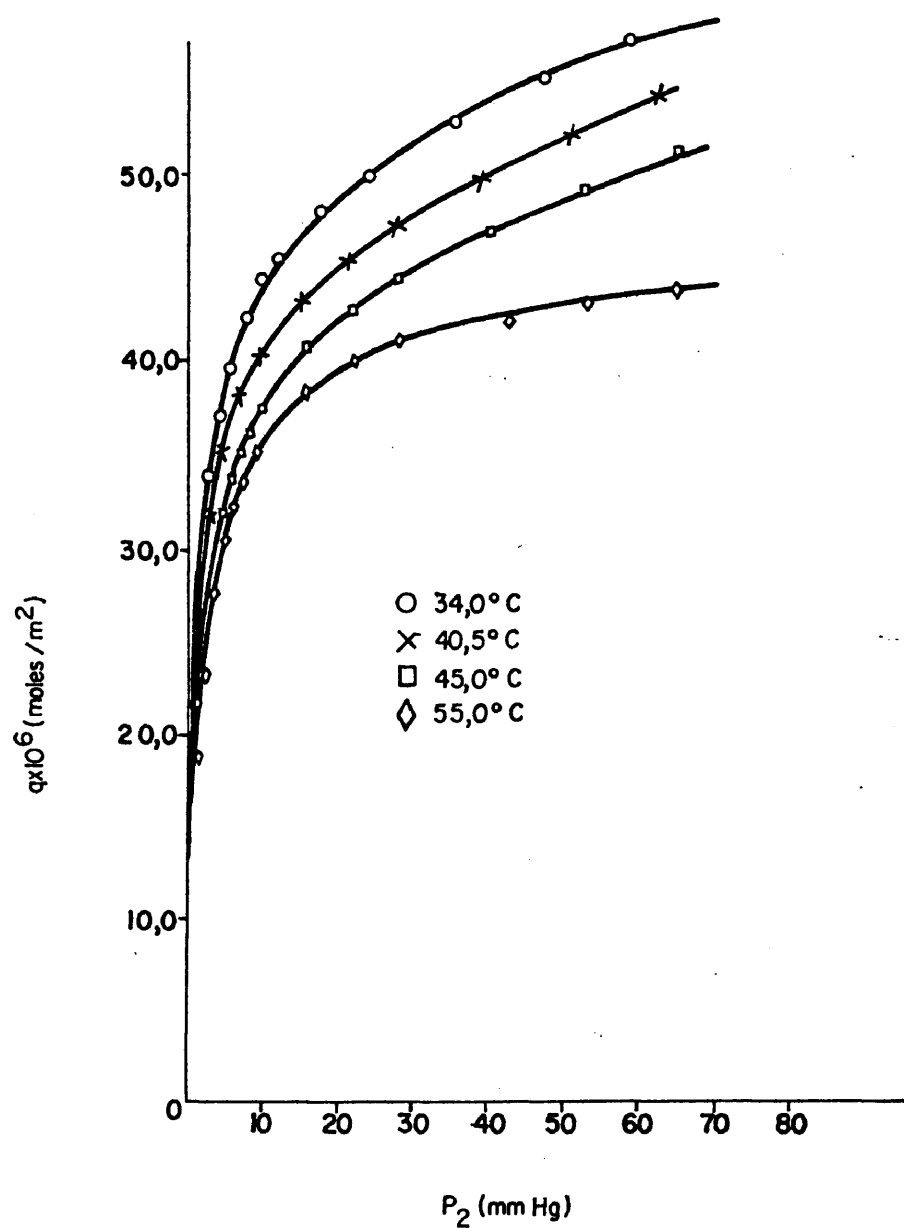


Fig. V.21. Isothermas de adsorción de metanol sobre vidrio pyrex sin tratar. Valores de la adsorción no corregidos.

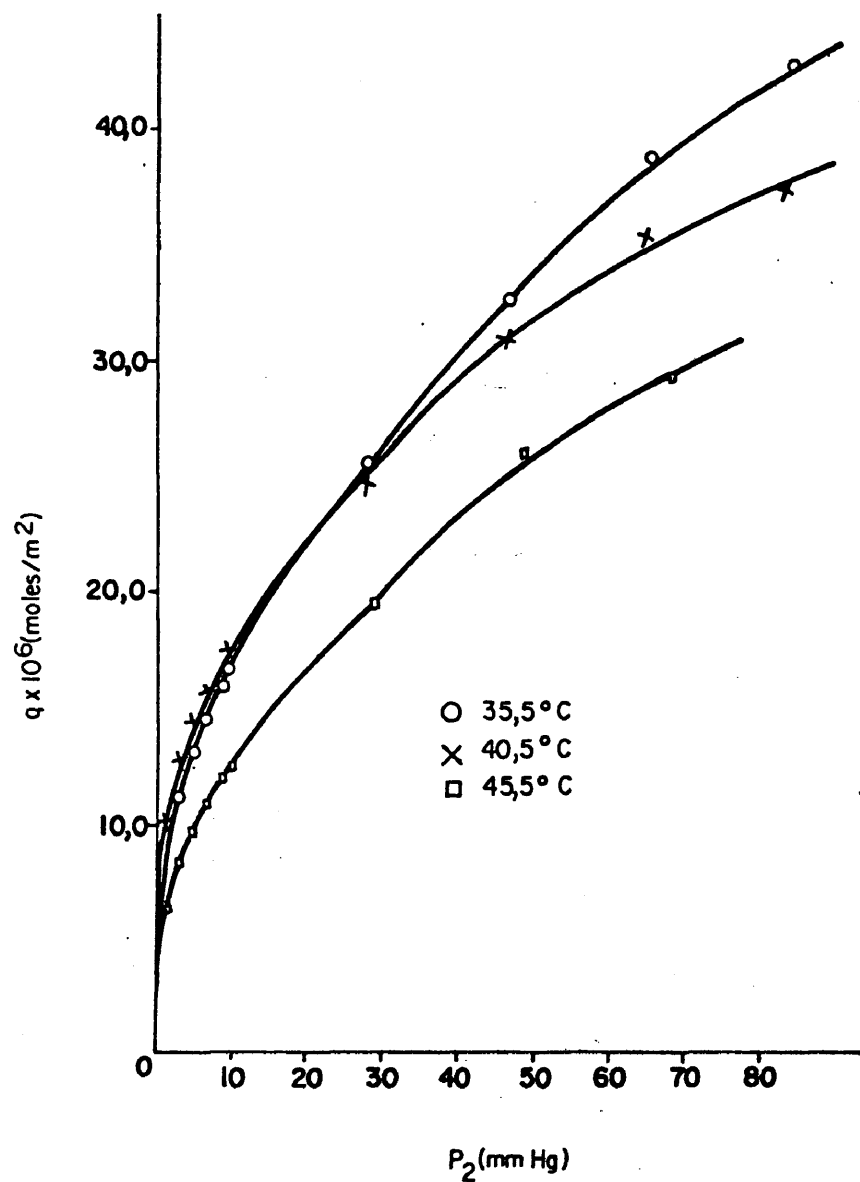


Fig. V. 22. Isotermas de adsorción de n-hexano sobre vidrio pyrex tratado a 600°C en NH₃-N₂.

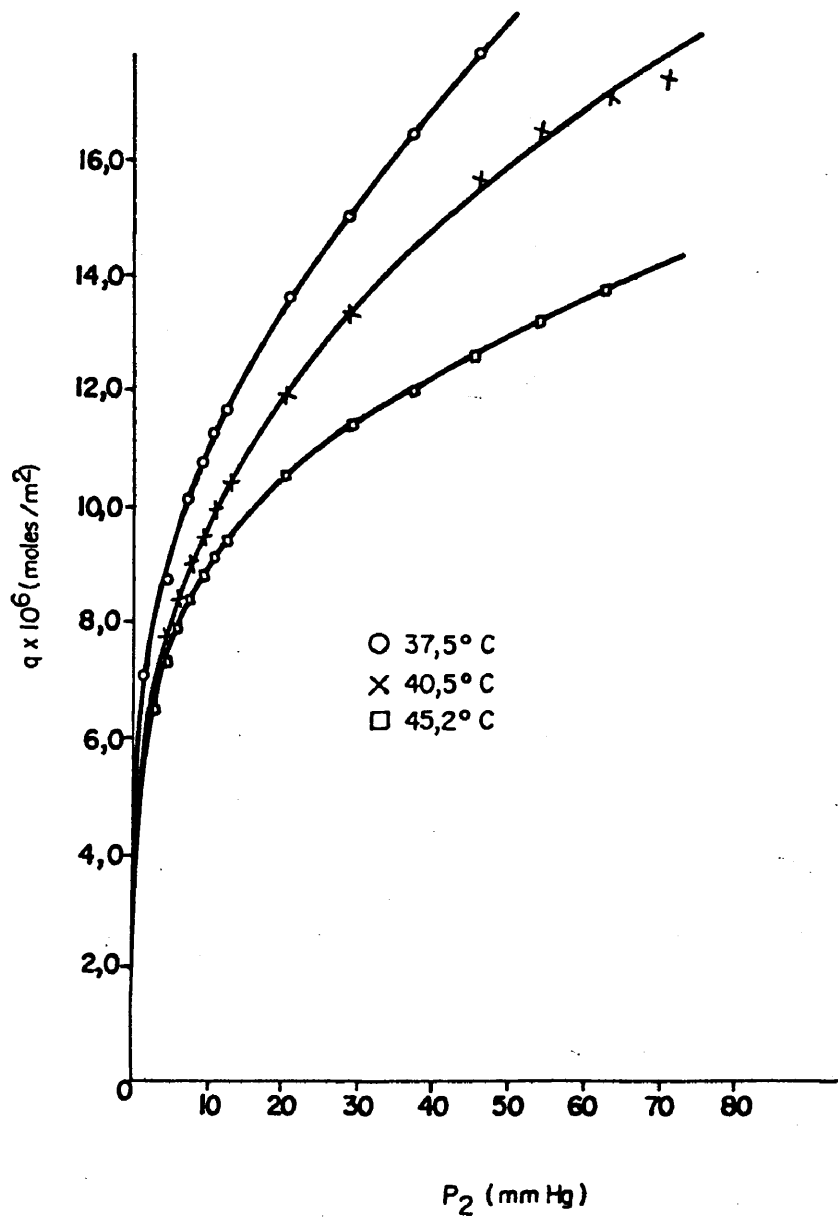


Fig. V. 23. Isothermas de adsorción de 1-hexeno sobre vidrio pyrex tratado a 600°C en $\text{NH}_3\text{-N}_2$.

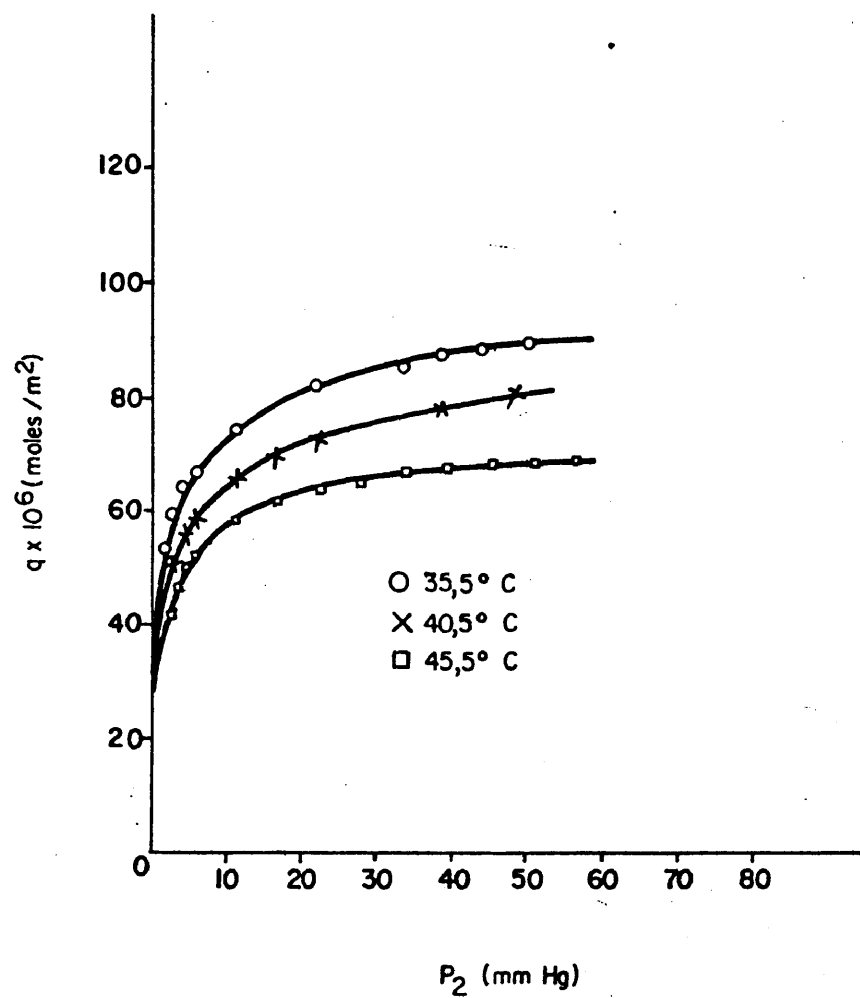


Fig. V.24. Isotermas de adsorción de benceno sobre vidrio pyrex tratado a 600° C en NH₃-N₂.

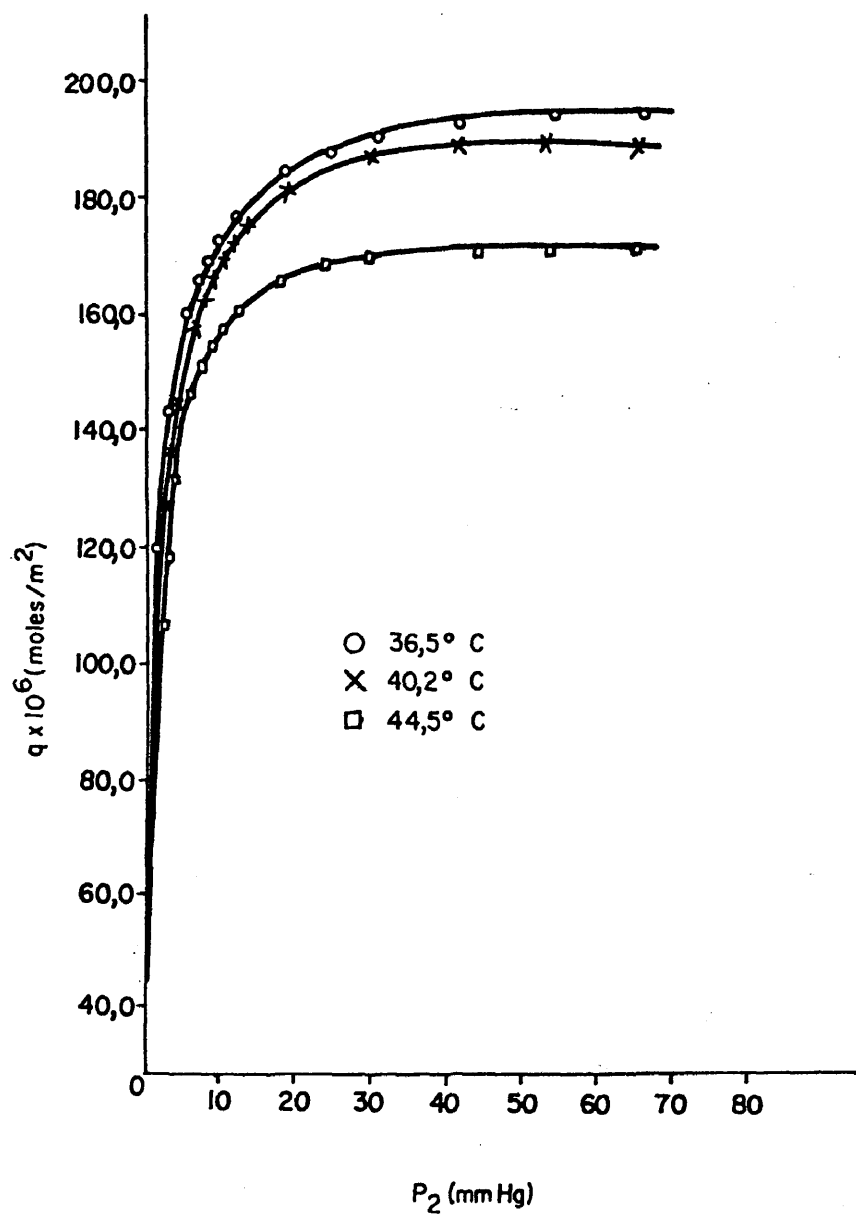


Fig. V.25. Isothermas de adsorción de metanol sobre vidrio pyrex tratado a 600°C en $\text{NH}_3\text{-N}_2$. Valores de adsorción no corregidos.

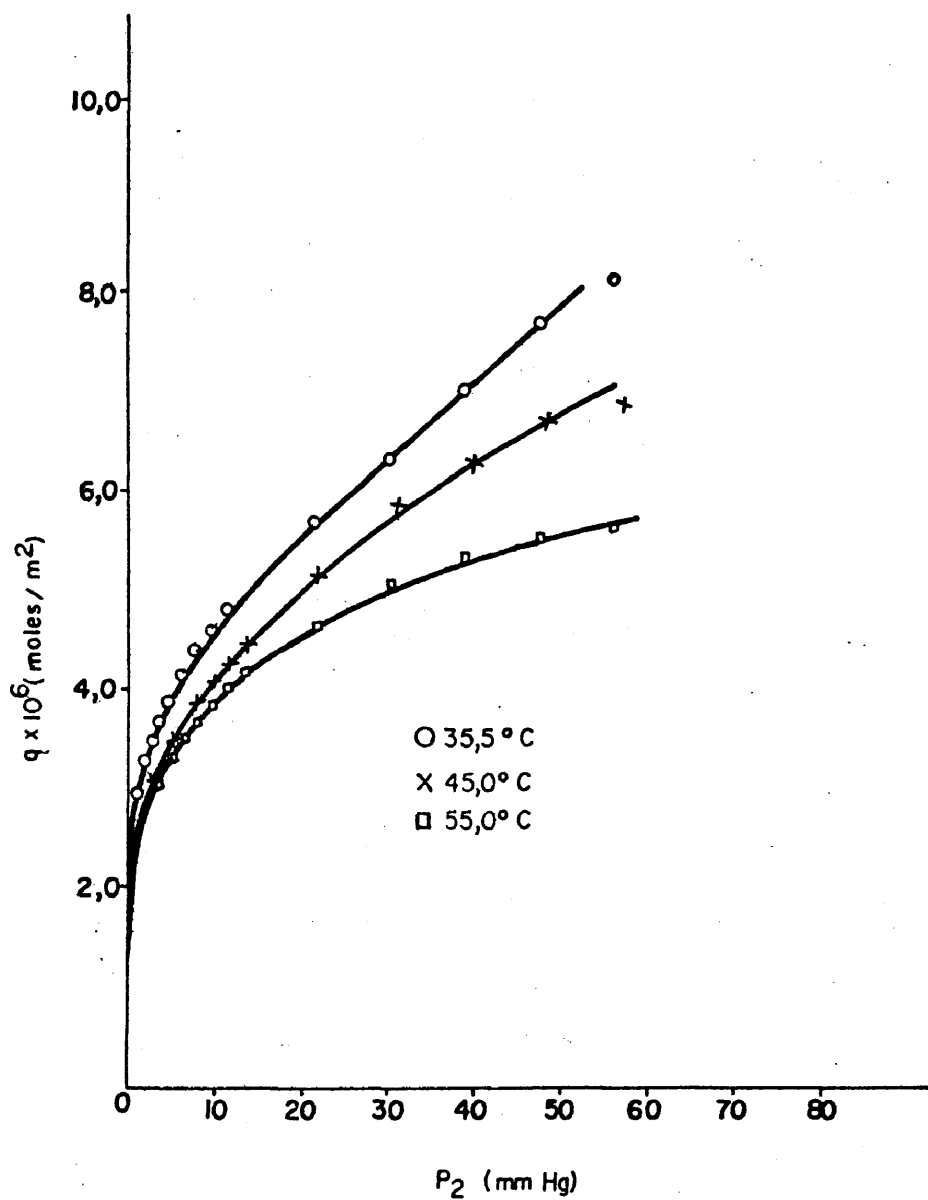


Fig. V.26. Isotermas de adsorcion de n-hexano sobre vidrio pyrex tratado a 900°C en NH₃-N₂.

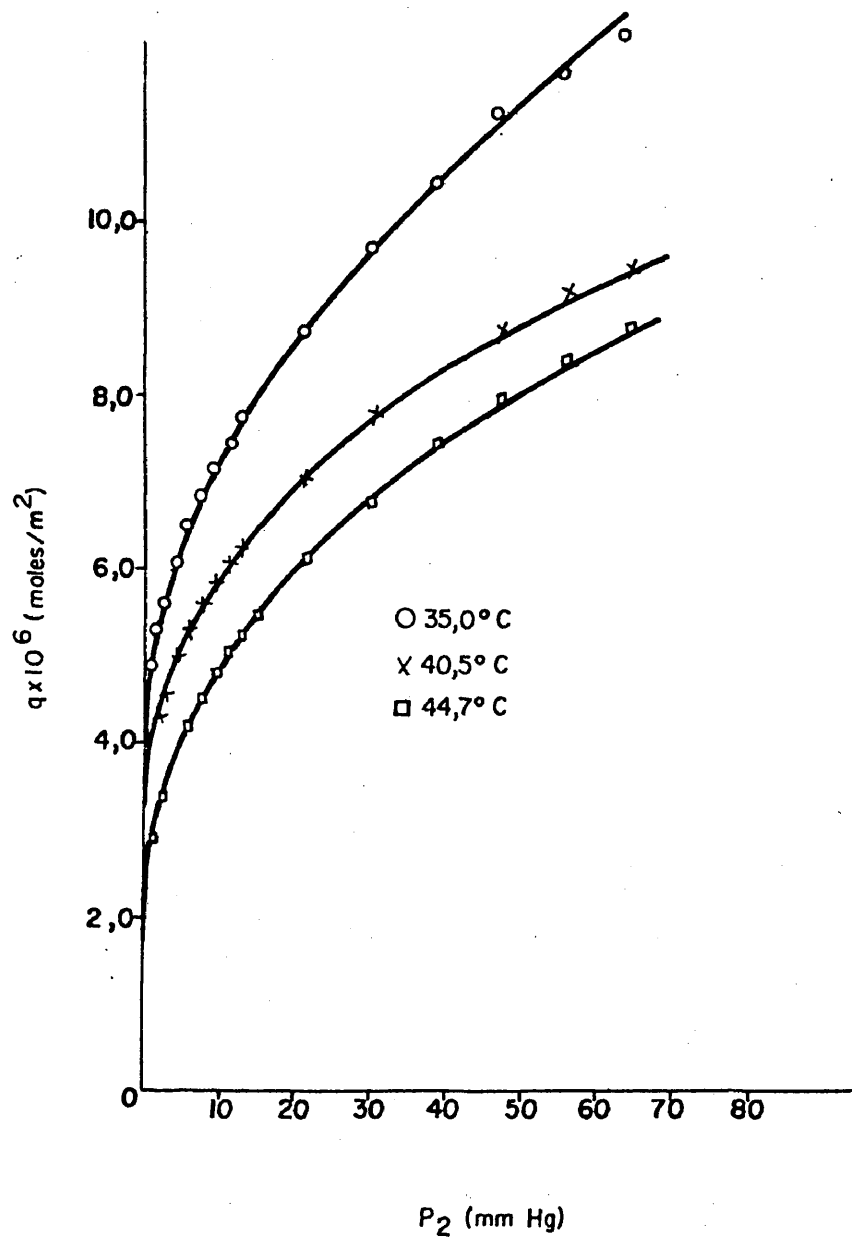


Fig. V. 27 Isothermas de adsorción de 1-hexeno sobre vidrio pyrex tratado a 900°C en $\text{NH}_3\text{-N}_2$.

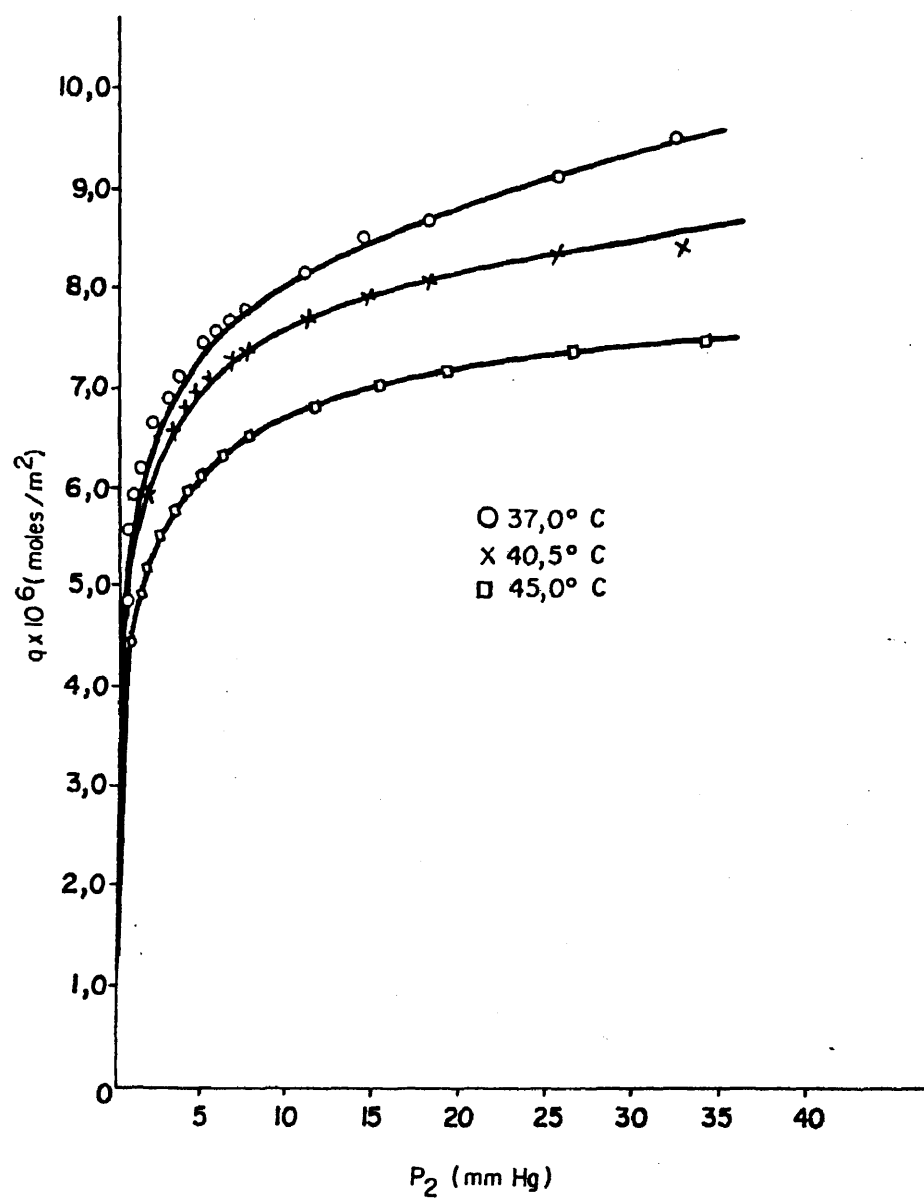


Fig. V.28. Isothermas de adsorción de benceno sobre vidrio pyrex tratado a 900°C en $\text{NH}_3\text{-N}_2$.

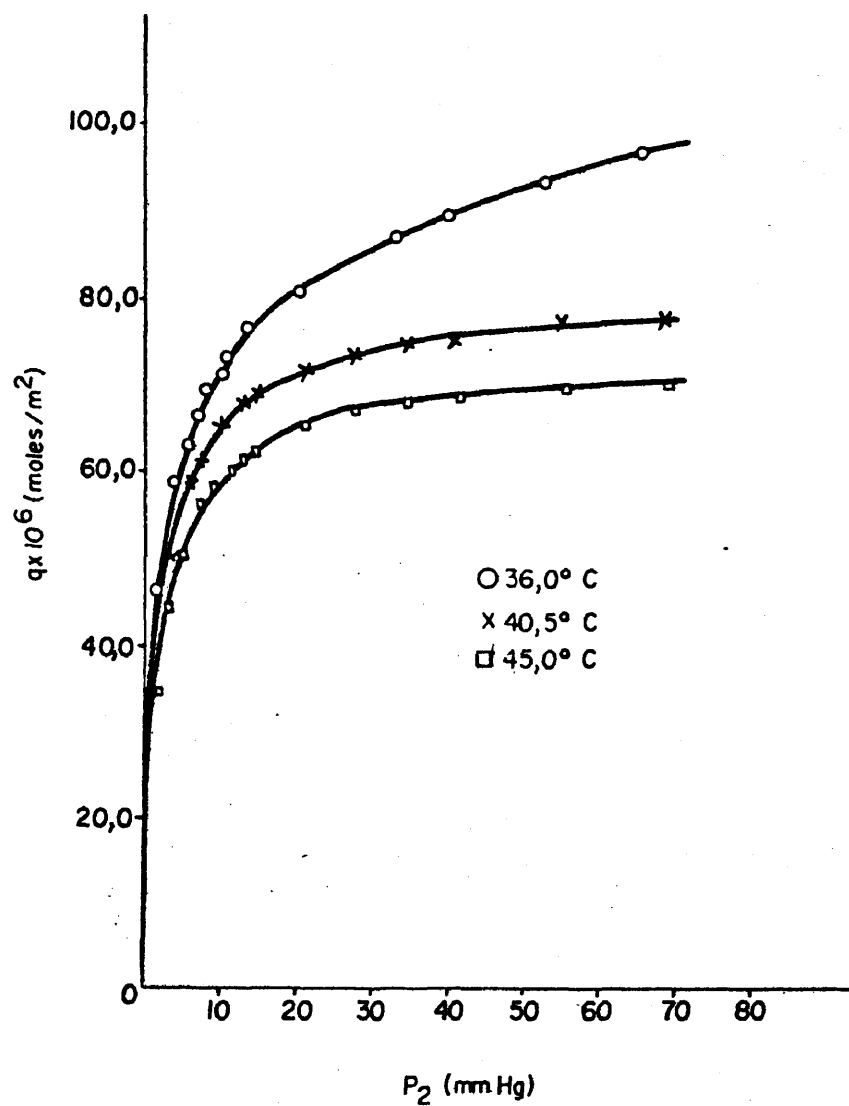


Fig. V. 29. Isothermas de adsorción de metanol sobre vidrio pyrex tratado a 900°C en $\text{NH}_3\text{-N}_2$. Valores de adsorción no corregidos.

Tabla V. 7

Cantidad adsorbida q (μ mols/ m^2) de los diferentes vapores orgánicos a 10 m.m. Hg sobre vidrio pyrex tratado y no tratado.

muestras de vidrio pyrex	n - Hexano			l - Hexeno			Benceno			Metanol			*
	q 35°C	q 40°C	q 45°C	q 35°C	q 40°C	q 45°C	q 35°C	q 40°C	q 45°C	q 35°C	q 40°C	q 45°C	
sin tratar	5,4	4,7	4,6	5,1	4,2	3,8	12,4	11,4	11,0	72,0	64,9	59,1	
3h 600°C NH ₃ -N ₂	16,7	17,1	12,7	11,0	9,7	8,9	72,7	64,7	58,0	44,6	40,8	37,5	
3h 900°C NH ₃ -N ₂	4,6	4,1	—	7,2	5,9	4,9	8,0	7,8	6,7	172,0	170,0	157,3	

(*) Valores no corregidos.

Tabla V.8
Cantidad adsorbida q (μ mols/m²) de los diferentes vapores orgánicos a 30 m.m. Hg sobre vidrio pyrex tratado y no tratado.

muestra de vidrio pyrex	n - Hexano			l - Hexeno			Benceno			Metanol *		
	q 35°C	q 40°C	q 45°C	q 35°C	q 40°C	q 45°C	q 35°C	q 40°C	q 45°C	q 35°C	q 40°C	q 45°C
sin tratar	10,6	9,2	8,2	9,2	7,6	6,4	17,6	16,7	15,2	51,7	47,9	45,0
3h 600°C NH ₃ -N ₂	26,3	26,0	20,0	15,1	13,3	11,5	85,3	75,3	66,0	190,7	186,7	170,0
3h 900°C NH ₃ -N ₂	6,3	5,7	—	9,7	7,6	6,8	9,3	8,5	7,4	85,8	73,5	67,5

(*) Valores no corregidos.

Tabla V.9

Cantidad adsorbida q (μ mols/ m^2) de los diferentes vapores orgánicos a 50 m.m. Hg. sobre vidrio pyrex tratado y no tratado.

muestra de vidrio pyrex	n - Hexano			l - Hexeno			Benceno			Metanol *		
	q	q	q	q	q	q	q	q	q	q	q	q
	35°C	40°C	45°C	35°C	40°C	45°C	35°C	40°C	45°C	35°C	40°C	45°C
no tratado	15,0	13,3	11,1	13,2	10,5	8,5	21,6	20,4	17,9	92,2	76,0	69,5
3h 600°C NH ₃ -N ₂	33,3	32,0	26,3	18,3	15,9	12,9	89,3	80,7	68,7	55,8	51,7	48,7
3h 900°C NH ₃ -N ₂	7,9	6,8	—	11,3	8,8	8,0	—	—	—	194,0	188,7	171,3

(*) Valores no corregidos

Para el benceno y el 1-hexeno, el comportamiento de la superficie sin tratar y de la tratada a 600°C es muy diferente de la tratada a 900°C. En el caso del 1-hexeno, mientras que el calor isostérico de adsorción para las muestras no tratadas se mantiene en 12 Kcal/mol, el valor de esta magnitud para el vidrio tratado a 600°C es de 15 Kcal/mol. Para ambas muestras el calor isostérico de adsorción del benceno se mantiene en 9 Kcal/mol. Sin embargo, las muestras tratadas a 900°C presentan un calor isostérico de adsorción para estos compuestos mucho mayor (60 Kcal/mol para el 1-hexeno y 30 Kcal/mol para el benceno) y una variación con la cantidad adsorbida que puede ser atribuida a una quimisorción de estas dos sustancias sobre la superficie del vidrio pyrex tratado a 900°C.

Por último, el metanol presenta una variación considerable del calor isostérico de adsorción con el tratamiento. Pasa de 6 Kcal/mol para las muestras no tratadas y tratadas a 600°C, a 13 Kcal/mol para las muestras tratadas a 900°C.

Todos estos resultados muestran que el calentamiento de las partículas de vidrio en atmósfera de $\text{NH}_3\text{-N}_2$ provoca, al igual que el caso de los capilares de vidrio pyrex, una auténtica reacción química entre el amoníaco y la superficie del vidrio que da lugar a una superficie

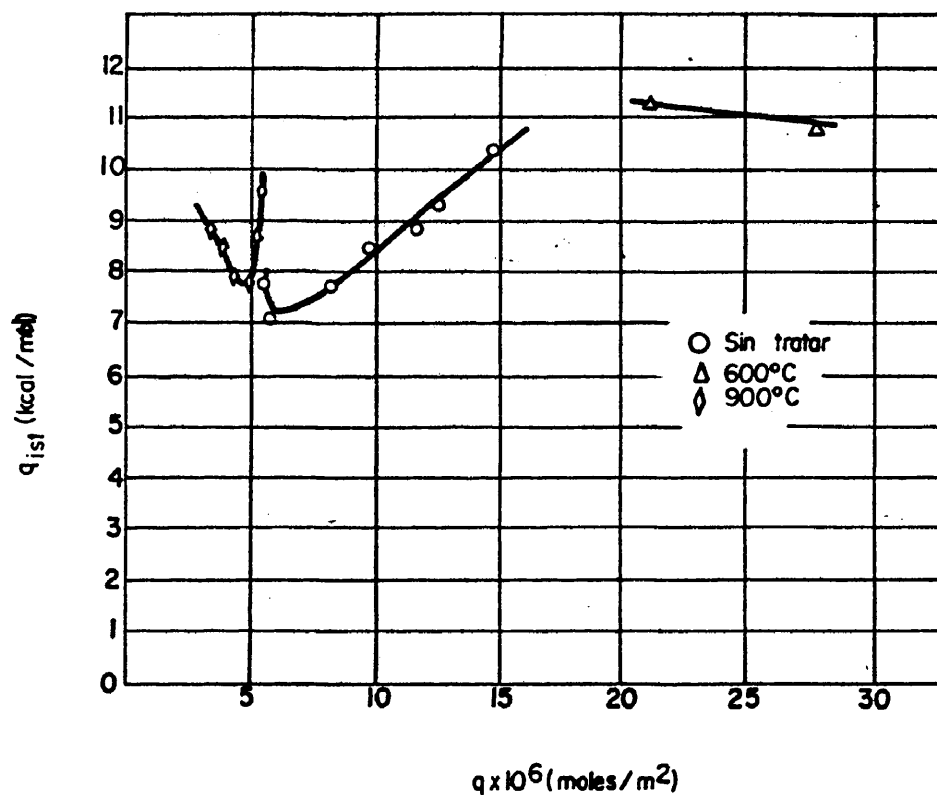


Fig. V. 30. Variación del calor isostérico de adsorción del n-hexano con la cantidad adsorbida sobre la superficie del vidrio pyrex, sin tratar y tratado a 600° C y 900° C con $\text{NH}_3\text{-N}_2$.

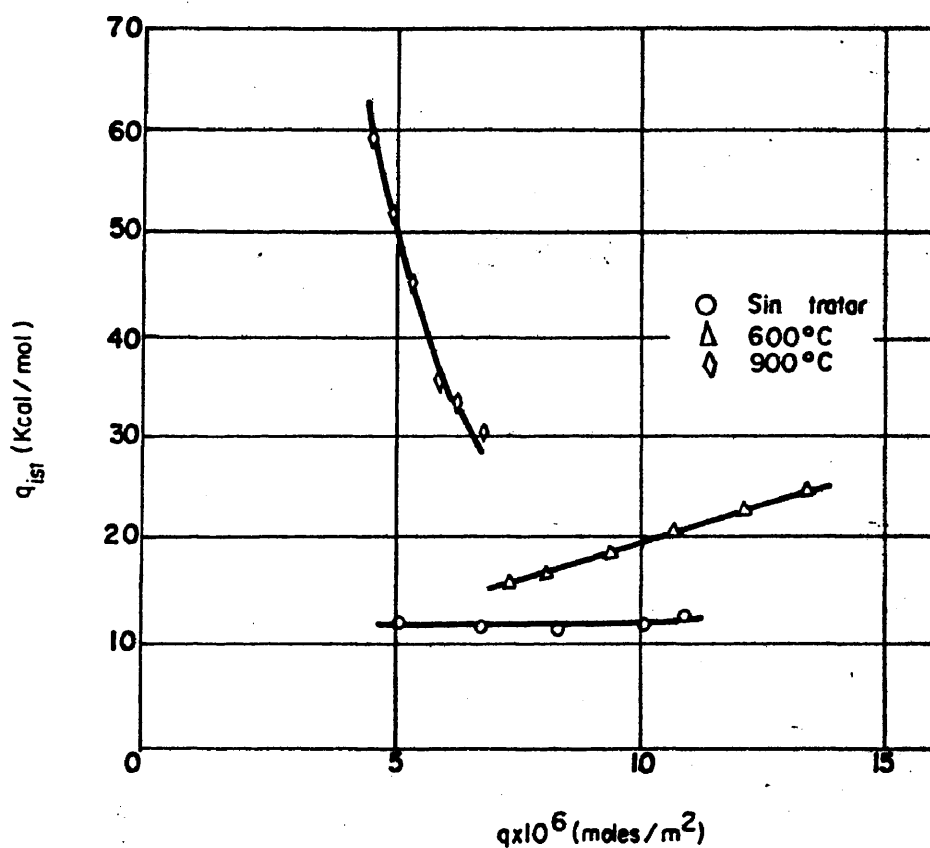


Fig. V.31 Variación del calor isostérico de adsorción del 1-hexeno con la cantidad adsorbida sobre vidrio pyrex sin tratar y tratado a 600°C y 900°C con $\text{NH}_3\text{-N}_2$.

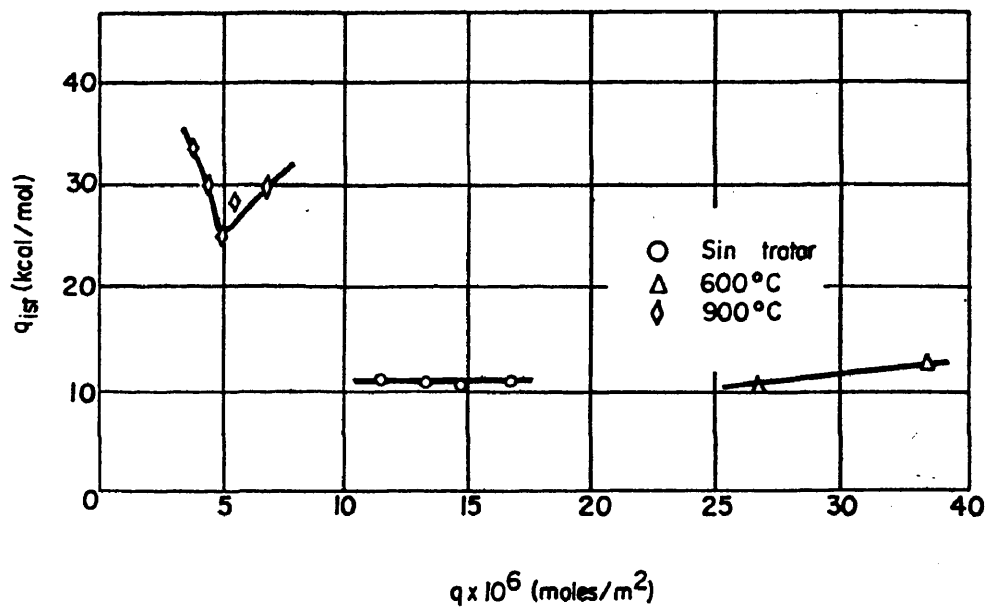


Fig. V. 32. Variación del calor isostérico de adsorción del Benceno con la cantidad adsorbida sobre vidrio pyrex sin tratar y tratada a 600°C y 900°C con $\text{NH}_3\text{-N}_2$.

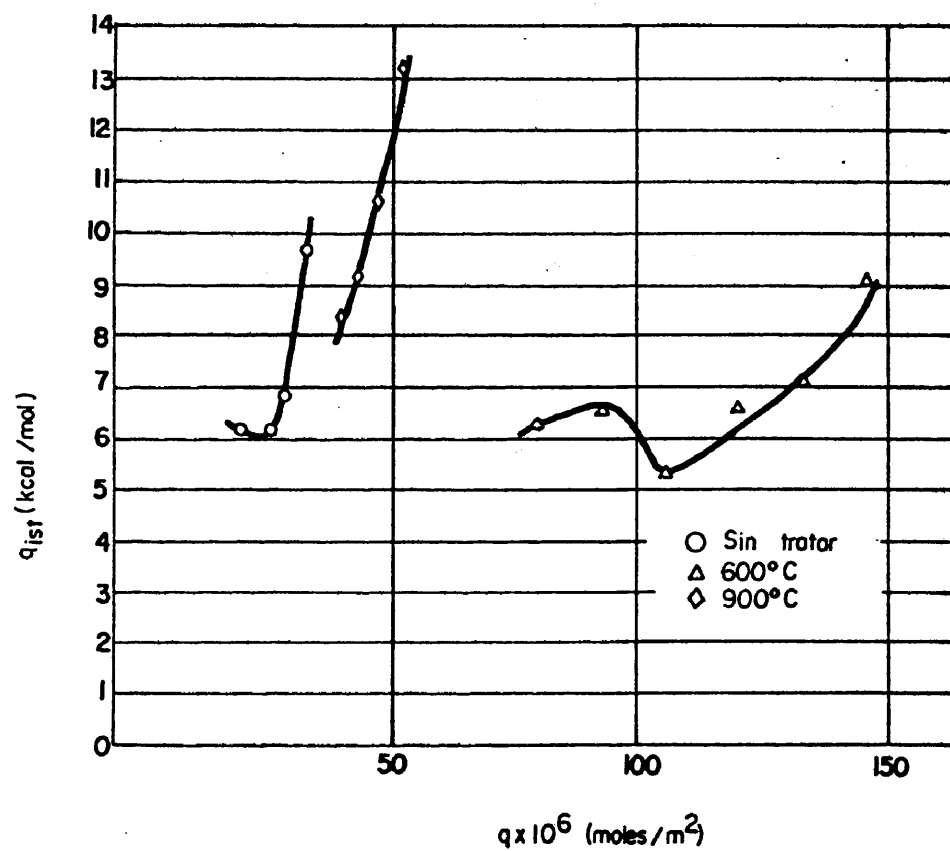
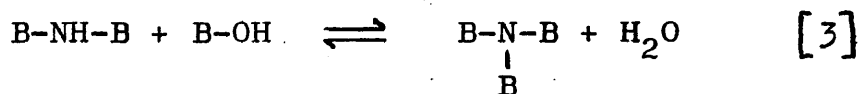
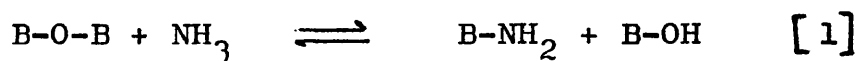


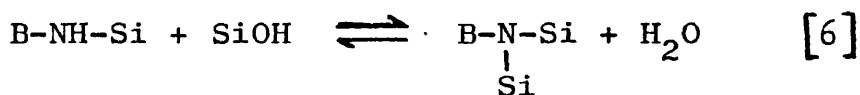
Fig. V.33. Variación del calor isostérico de adsorción del metanol con la cantidad adsorbida sobre vidrio pyrex sin tratar y tratado a 600°C y 900°C con $\text{NH}_3\text{-N}_2$.

de naturaleza diferente a la del vidrio de partida. La naturaleza de la nueva superficie originada depende de la temperatura de tratamiento.

En el mecanismo por el que tiene lugar esta reacción química juega un papel fundamental el boro presente en la superficie del vidrio. En el caso del vidrio pyrex cabe distinguir dos tipos de átomos de boro: los que forman parte de las zonas ricas en boro y los que unen las zonas ricas en boro con las zonas ricas en sílice o bien que se encuentran aisladas en la red de sílice sustituyendo el átomo de silicio. Ambos tipos de átomos de boro reaccionan con el amoníaco. Los primeros lo hacen según el mecanismo de los vidrios de boratos (106):



Los segundos lo hacen según el siguiente esquema:



El ensayo de Nessler sobre las partículas de vidrio tra

tadas a 600°C y 900°C, ha dado en todos los casos resultados negativos. Esto demuestra que la superficie del vidro pyrex tratado en estas condiciones no existen grupos -NH_2 , ni grupos =NH , sino que los únicos grupos presentes son los grupos $\text{-}\overset{1}{\text{N}}\text{-}$, de forma análoga a lo que se había observado en los capilares de vidrio pyrex tratado con la mezcla $\text{NH}_3\text{-N}_2$. En las condiciones de tratamiento estudiadas podemos suponer, por tanto, que el equilibrio se encuentra desplazado hacia las etapas [3] y [6].

A la vista de todos los datos aportados, se propone el siguiente modelo para el ataque del amoníaco a la superficie del vidrio pyrex.

El vidrio pyrex comercial, no sometido a ningún tratamiento, presenta una superficie en la que los únicos puntos activos son los grupos OH superficiales; esto da lugar a una superficie del tipo II de Kiselev. La interacción de esta superficie con el n-hexano debe ser no específica, dado que el calor isotérico de adsorción es similar al encontrado por Smith y Beebe (138) para el n-butano sobre sílice (8,2 Kcal/mol) y por Kiselev y Lyguin (130) para el n-hexano sobre sílice (8,5 Kcal/mol). El valor encontrado para el calor isostérico de adsorción del n-hexano sobre el vidrio pyrex, es similar al valor de 7 Kcal/mol dado por Uesugi, Hudgins y Silverston (131) para el n-butano sobre vidrio poroso. Esta similitud podría extrañar teniendo en cuenta la diferente ~~composición~~composición superficial del vidrio pyrex y del vidrio poroso. Ha de tenerse en cuenta que la superficie del vidrio poroso está enriquecida en boro como ha sido demostrado por Sido-

rov (132);Hair y Chapman (133) han demostrado que el vi
drio poroso contiene, en superficie, hasta un 25% de B_2O_3
mientras que en masa el contenido de B_2O_3 no sobrepasa
del 3%. De estos resultados puede deducirse que existe
una gran similitud entre la superficie del vidrio poros
o y el vidrio pyrex, lo que explica su comportamiento
similar frente al amoniaco y a los valores semejantes
encontrados en los calores isostéricos de adsorción de
ciertas sustancias orgánicas.

Los valores del calor isostérico de adsorción encon
trados para el benceno y el 1-hexeno, demuestran que en
la superficie del vidrio pyrex sin tratar los grupos hi
droxilos superficiales son los únicos puntos activos pa
ra la adsorción. Los valores encontrados (10 Kcal/mol
para el benceno y 12 Kcal/mol para el 1-hexeno) coinci-
den bastante bien con los valores encontrados en la bibliog
rafía. Sewell (134) encuentra un valor de 10,7 Kcal/mol
para el calor isostérico de adsorción del benceno sobre
el vidrio sodocálcico hidratado, Kiselev y Yashim (52)
encuentran un valor de 9,8 Kcal/mol para la entalpia de
adsorción del benceno sobre vidrio poroso, Gawdzik y Ja
roniec (135),trabajando con vidrio poroso, encuentran un
valor del calor isostérico de adsorción para el benceno
de unos 10 Kcal./mol, Valores similares han sido encontra
dos para la adsorción del benceno sobre vidrio poroso por

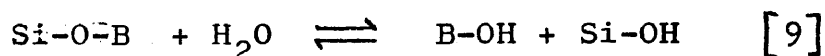
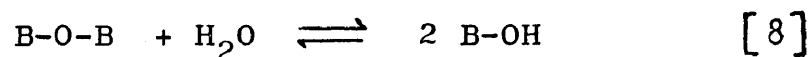
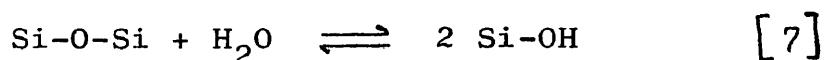
Ron y Folman y Schnepf (136) y por Cusumano y Low (137).

La adsorción de las moléculas del tipo del 1-hexeno ha sido mucho menos estudiada; Smith y Beebe (138) encuentran un valor de 10 Kcal/mol para el calor isostérico de adsorción del 1-butenio sobre gel de sílice.

Del calor isostérico de adsorción del metanol sobre vidrio pyrex pueden sacarse las mismas conclusiones que de los valores encontrados para los adsorbatos precedentes. El valor encontrado (6 Kcal/mol), es coherente con el valor dado por Sewel y Morgan (139) para vidrio de sílice (11,3 Kcal/mol) y vidrio sodocálcico. Las diferencias en los calores isostéricos pueden ser atribuidas a la diferencia de contenido en grupos silanol de las superficies, así como la presencia de grupos boranol (B-OH) y a la interacción del metanol con los restantes componentes del vidrio pyrex.

En la primera etapa de la reacción de nitruración tendrá lugar un lento proceso de pérdida del OH superficial por la acción del calor aún a las temperaturas relativamente bajas a las cuales se ha demostrado que la reacción comienza. Esta pérdida de OH superficial es igualmente posible en los grupos silanol que en los boranol presentes en la superficie. Según se ha probado (121), la facilidad para quimisorber el amoníaco es mucho mayor en el boro que en el silicio debido a la deficiente electró

nica que el primero posee. Esta quimisorción originará la ruptura del puente B-O-B ó B-O-Si según las etapas [1] y [4] del mecanismo de reacción propuesto. Un mayor aporte de energía a la reacción puede hacer reaccionar los grupos B-NH₂ con los grupos Si-OH y B-OH próximos a ellos en la superficie para originar grupos B-NH-Si ó B-NH-B según las etapas [2] y [5] del mecanismo de reacción, con desprendimiento de una molécula de agua. Este agua que se desprende puede provocar rupturas en puentes Si-O-Si, B-O-B ó Si-O-B según las reacciones:



que facilitan la formación de grupos Si-NH-B y B-NH-B. Las reacciones [7] , [8] y [9] , explican el hecho observado por distintos autores (48) (121) (127) de que las bandas que presenta el vidrio poroso en el espectro de infrarrojo a 3740 cm⁻¹ y 3700cm⁻¹, que corresponden a los grupos Si-OH y B-OH respectivamente, aumentan en intensidad cuando la muestra es calentada en presencia de amoníaco.

Los grupos Si-OH y B-OH vecinos a los grupos Si-NH-B y B-NH-B pueden reaccionar con ellos según [3] y [6] para originar los grupos -N- que se se encontrarían

presentes en la superficie del vidrio pyrex tratado con la mezcla $\text{NH}_3\text{-N}_2$ a la temperatura de 600°C .

A la vista del mecanismo propuesto, cabe suponer que a esta temperatura existan en la superficie grupos Si-OH que proceden de las reacciones [4] , [7] y [9] en una concentración superior que en el vidrio de partida. Debido a la gran reactividad del boro, es lógico suponer que la cantidad de grupos B-OH presentes en la superficie del vidrio pyrex a esta temperatura será muy baja.

La presencia de grupos -N- en la superficie del vidrio puede explicar el hecho de que a esta temperatura el vidrio no comience su proceso de reblandecimiento. El cambio que estos grupos pueden originar en la naturaleza de la superficie, puede provocar variaciones locales del coeficiente de dilatación que produzcan un agrietamiento de la superficie, acompañado de un aumento de la superficie específica de la muestra.

Los datos de adsorción confirman el modelo de superficie propuesto para estas condiciones de tratamiento. El aumento general de la cantidad adsorbida observado para el n-hexano, benceno, 1-hexeno y metanol, para las muestras tratadas a 600°C con respecto a las muestras no tratadas (Tablas V-7, V-8 y V-9) confirman el aumento de puntos activos en la superficie.

La hipótesis expresada anteriormente se ve confirmada por el hecho de que el calor isostérico de adsorción de los compuestos orgánicos es prácticamente el mismo para las muestras no tratadas y las tratadas a 600°C.

En resumen, podemos afirmar que la superficie del vidrio pyrex tratada a 600°C con la mezcla $\text{NH}_3\text{-N}_2$ está compuesta por grupos Si-OH, con un contenido mayor que el de la superficie del vidrio original, que coexisten con grupos nitruro procedentes de la ruptura de los puentes Si-O-B y B-O-B.

La reacción de nitruración no se detiene en la superficie del vidrio sino que, a temperaturas superiores, progresa hacia el interior de los granos; este hecho explica las pérdidas de peso observadas a elevadas temperaturas. El agua que se desprende de la reacción en las capas interiores, sale hacia el exterior del grano rompiendo los enlaces Si-O-B, Si-O-Si y B-O-B, que pueden actuar como nuevos puntos de reacción. Esta hipótesis está confirmada por el hecho de que se hayan observado abundantes burbujas en las capas internas de las partículas de vidrio tratadas a 700, 800 y 900°C. Las burbujas se encuentran bloqueadas en las capas internas debido a que el progreso de la nitruración hacia el interior de las partículas, provoca un mayor número de capas totalmente nitruradas que se comportan como una corteza

refractaria, que impide la salida del agua desprendida en la reacción.

El proceso que acabamos de describir impide la incorporación de grupos hidroxilo a la superficie del vidro, que a partir de este instante comenzará a perder sus grupos OH en un proceso normal de deshidratación.

Los diagramas de difracción de rayos X de las muestras tratadas a 600, 700, 800 y 900°C no presentan picos correspondientes a fases cristalinas. Sin embargo las muestras tratadas a 1200°C, en las que el proceso de reblandecimiento comienza a notarse, muestran picos correspondientes a fases ricas en sílice, así como un pico de débil intensidad que corresponde al nitruro de boro. Estos resultados son ~~con~~coherentes con los encontrados para partículas de 60 μ m (Fig. V-10).

Todos los resultados encontrados para la superficie del vidrio pyrex tratada a 900°C, hacen pensar que en estas condiciones el ataque con la mezcla $\text{NH}_3\text{-N}_2$ origina sobre la superficie del vidrio tres estructuras. Una primera estructura, rica en grupos nitruro, con características similares al nitruro de boro (tipo I de Kiselev) que puede interaccionar de forma no específica con todos los adsorbatos. Una segunda estructura, rica en sílice (tipo II de Kiselev) capaz de interacciones específica con los adsorbatos tipo B y D. Estas estructuras estarán

incluidas en una tercera constituida por una matriz rica en Al_2O_3 y Na_2O (tipo II de Kiselev).

La disminución de la cantidad adsorbida de n-hexano por la muestra tratada a 900°C puede explicarse por la disminución del número de grupos hidroxilo superficiales; su interacción de tipo no específico con la nueva superficie puede explicar el hecho de que no se haya observado ninguna ~~variación~~ en el calor isostérico de adsorción con respecto a la muestra tratada a 600°C y a la muestra original.

El considerable aumento que experimenta el calor isostérico de adsorción del benceno (30 Kcal/mol) y del 1-hexeno (60 Kcal/mol) hacen pensar que estas sustancias son quimisorbidas por la superficie. La matriz rica en cationes Na^+ y Al^{3+} puede ser la responsable de la quimisorción. La quimisorción de compuestos insaturados, con transformación y polimerización de los mismos ha sido observada en muestras de vidrio poroso (4) (140) (141) siendo sus responsables los cationes metálicos presentes en la superficie del vidrio.

El aumento de la cantidad de metanol adsorbida (Ta_{blas} V-7, V-8 y V-9) se explica por la existencia sobre la superficie del vidrio tratado a 900°C de distintos puntos de interacción con este vapor. En primer lugar, el metanol puede adsorberse en la estructura rica en sílice a través de los grupos silanol presentes. En segundo lugar,

puede interaccionar de forma no específica con la estructura rica en nitruro de boro. Por último es posible la interacción de la molécula de metanol con la matriz vítrea a consecuencia de las cationes metálicos presentes.

Los dos últimos tipos de interacciones explican el incremento en el calor isostérico de adsorción (10 Kcal/mol) que tienen lugar en esta muestra con respecto a las tratadas a 600°C y las no tratadas (6 Kcal/mol).

En resumen, parece que todos los datos mencionados indican la existencia, en la superficie del vidrio pyrex tratado a 900°C, de las tres subestructuras propuestas.

V.4. Aplicaciones cromatográficas.

Como complemento a la investigación químico-física realizada se ha estudiado la aplicación práctica en el análisis cromatográfico de las columnas capilares obtenidas al estirar éstas en atmósfera de $\text{NH}_3\text{-N}_2$, comparando su comportamiento con el de otras que fueron sometidas a dos tratamientos normales de desactivación: depósito de una capa de carbón pirolítico y ataque con solución acuosa de hidróxido sódico.

Los resultados encontrados para la separación de diversos productos polares están de acuerdo con el mecanismo de reacción propuesto en la parte V.3.

V.4.1. Comparación con otros tratamientos de desactivación.

Según se expuso en la introducción, existe una relación directa entre el efecto parasitario del soporte y la "cola" que presentan los picos de los compuestos polares al ser separados en la columna. Uno de los procedimientos para medir este efecto parasitario es estudiar la asimetría que posee el pico de un producto a la salida de la columna.

Para comparar los diversos tratamientos de las columnas (deposición de carbón pirolítico, ataque con solución de hidroxido sódico, y tratamiento con $\text{NH}_3\text{-N}_2$), se han impregnado con Carbowax 20 M (polientilenglicol) algunos capilares tratados de estas tres formas, comprobándose que la cantidad de fase depositada en todas ellas es aproximadamente la misma.

Como muestra se ha empleado metanol, por ser un producto que presenta una fuerte adsorción sobre las superficies que contienen grupos polares.

Para expresar de forma cuantitativa la "cola" que presenta el pico de metanol, se ha tomado el factor de asimetría por unidad de longitud de columna (142). Este factor viene expresado por:

$$A_L = \bar{m}_3 / \bar{m}_2^{3/2} L \quad [5.34]$$

donde L es la longitud de la columna, \bar{m}_2 es el segundo momento estadístico del pico con respecto a la media

(varianza) y \bar{m}_3 es el tercer momento estadístico con respecto a la media.

En la Tabla V-10 se comparan las tres columnas tratadas con una columna en la que no se ha hecho ningún tratamiento.

Puede apreciarse que la columna tratada con $\text{NH}_3\text{-N}_2$ es la que presenta el menor factor de asimetría de las cuatro columnas ensayadas. Este resultado está de acuerdo con la estructura supuesta para la superficie del vidrio pyrex tratado a 850-900°C (temperatura a la cual tiene lugar el estirado). La transformación de la superficie original en una superficie con un menor contenido en grupor hidroxilo y con un alto contenido en grupos nitruro, hace que el factor de asimetría pase de $0,026\text{m}^{-1}$ para la columna sin tratar a $0,015\text{m}^{-1}$ para la columna tratada con $\text{NH}_3\text{-N}_2$.

En relación con los otros, el tratamiento con amoníaco mejora considerablemente la simetria del pico. El tratamiento con solución acuosa de hidroxido sódico bloquea los puntos ácidos del vidrio, pero sin embargo provoca una hidrólisis de los enlaces Si-O-Si y Si-O-B, haciendo que no mejore el comportamiento del vidrio original. Por último, la deposición de una capa de pirocarbón hace que, en general, el comportamiento de las columnas sea peor que si se emplease el vidrio original; no obstante, debi

Tabla V. 10. Comparacion de tratamientos.

Fase estacionaria : CARBOWAX 20M

Temperatura columna : 80°C

Diámetro interior : 0,2 mm.

Muestra : METANOL

COLUMNA	FACTOR DE CAPACIDAD (K')	HETP minima (mm)	L (m)	\bar{m}_2	\bar{m}_3	$A_L (m^{-1})$
1	2.0	1.2	40	11.08	52.83	0.036
2	2.3	2.0	40	7.11	17.47	0.023
3	1.6	0.7	45	3.83	8.94	0.026
4	1.3	0.6	75	15.98	71.68	0.015

1 Columna grafitada. 2 Columna tratada con sosa en solución acuosa durante 12 h. a temperatura ambiente. 3 Columna no tratada. 4 Columna tratada con la mezcla amoniaco -nitrógeno.

do al aumento de la superficie específica que produce la capa de pirocarbón depositada se consigue eficacias aceptables, por lo que este tratamiento será bueno para la separación de compuestos apolares.

De la Tabla V.10 puede deducirse que la eficacia de las columnas tratadas con la mezcla $\text{NH}_3\text{-N}_2$ es bastante aceptable.

V.4.2. Separación de compuestos polares en columnas tratadas con la mezcla $\text{NH}_3\text{-N}_2$.

En las Figs. V-34 a V-38 se muestran los cromatogramas obtenidos sobre columnas capilares tratadas con la mezcla $\text{NH}_3\text{-N}_2$.

En todos los casos puede apreciarse que la "cola" que presentan los picos es muy pequeña o nula, a pesar de que los productos separados son muy polares,

Los resultados presentados muestran que el tratamiento de las columnas capilares con la mezcla $\text{NH}_3\text{-N}_2$ provoca una desactivación considerable de la superficie del vidrio.

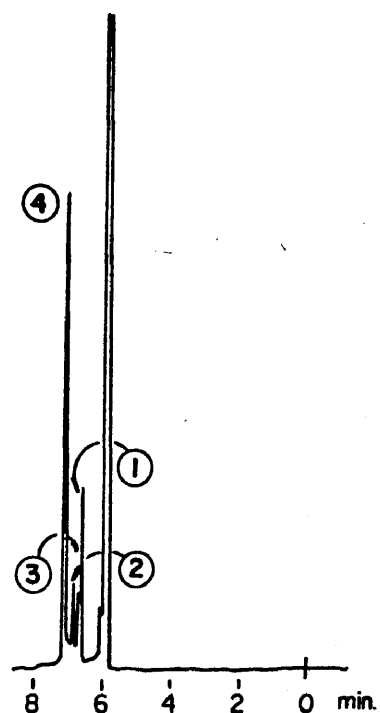


Fig. V. 34. Cromatograma de aminos primarias sobre columnas capilares. Longitud 50m.; d.i. 0,2 mm.; gas portador N_2 ; flujo 1 ml/min.; temperatura 200°C; temperatura del inyector 230°C.
Picos: ① 2-feniletilamina y N-etyl 2-fenilisopropilamina, ② 2-fenilisopropilamina, ③ 1-fenilmetilamina, ④ fenilamina.

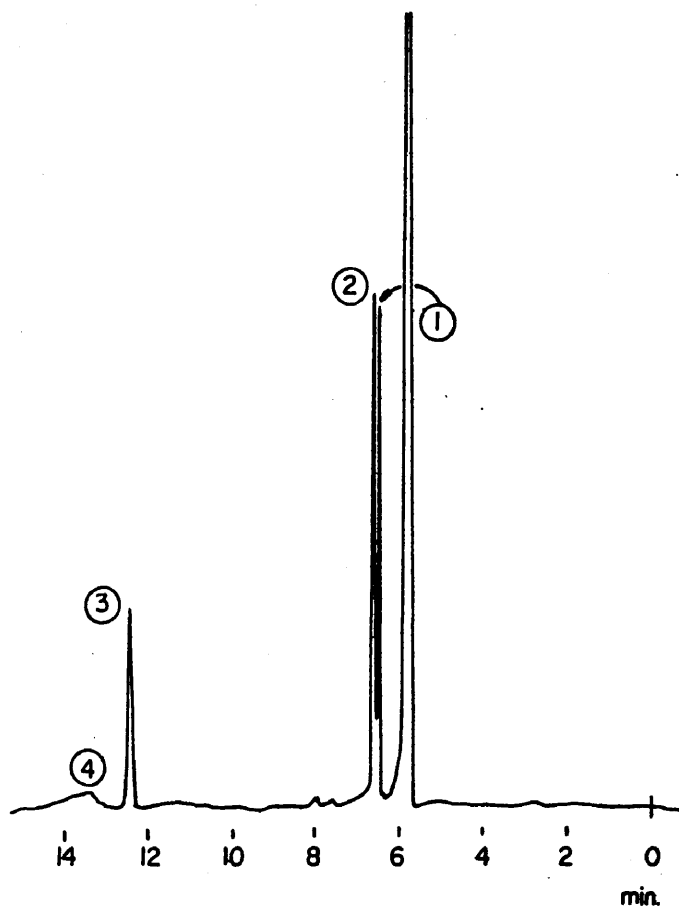


Fig. V. 35. Cromatograma de anfetaminas sobre columnas capilares. Longitud 50 m.; di. 0,2 mm.; gas portador N_2 ; flujo 1 ml/min.; temperatura $230^\circ C$. Picos: ① Etilanfetamina, ② Anfetamina, ③ furfurilanfetamina, ④ Seudoe-fedrina.

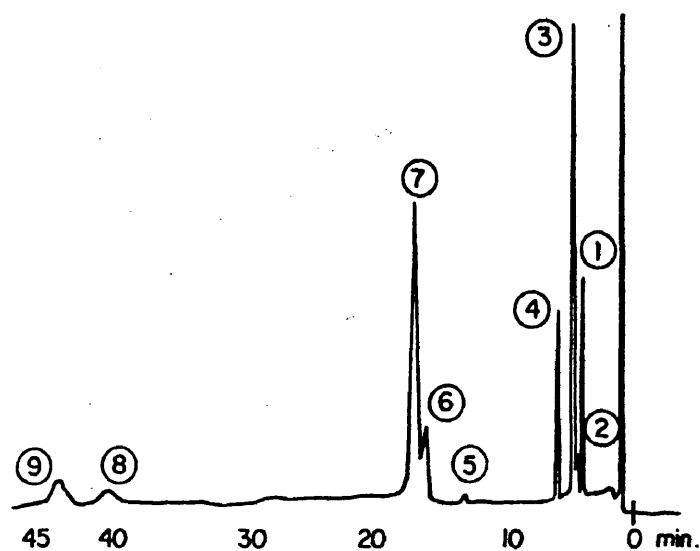


Fig. V. 36. Cromatograma de pesticidas sobre columna capilar, longitud 29 m., d.i., 0,2 mm., gas portador N₂, FID., flujo 4 ml/min., temperatura 180°C, temperatura del inyector 210°C,
 Picos : ① α -BHC, ② Heptador, ③ Aldrin,
 ④ γ -BHC, ⑤ Malation, ⑥ Dieldrin
 ⑦ pp'-DDE, ⑧ pp'-TDE, ⑨ pp'-DDT.

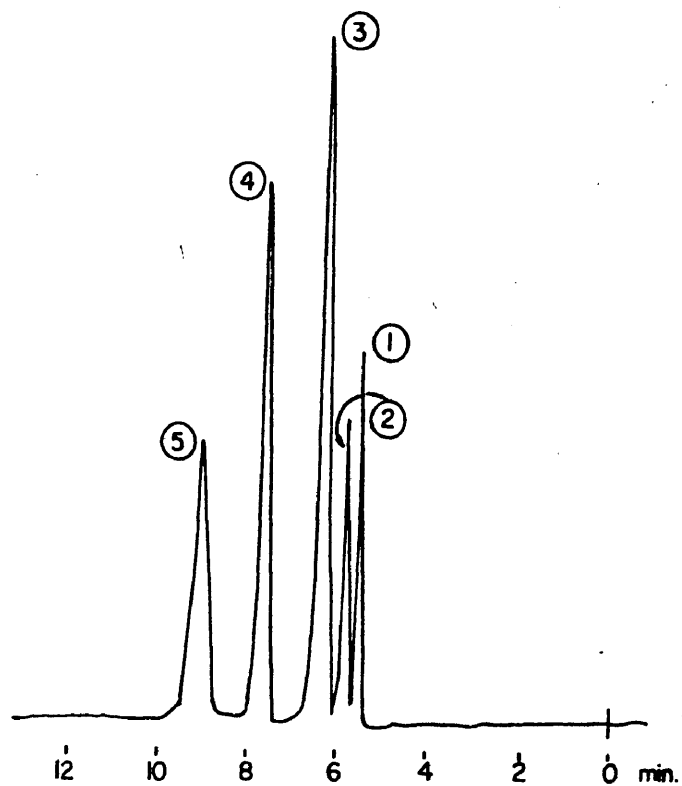


Fig. V. 37. Cromatograma de alcoholes sobre columnas capilares. Longitud 50m., d.i. 0,2 mm., gas portador N_2 , flujo 1 ml/min., temperatura $95^\circ C$. Picos:
 ① Propanol ② 2-Metil-1-Propanol
 ③ 1-Butanol ④ 4-Metil-2-Pentanol
 ⑤ 1-Pentanol.

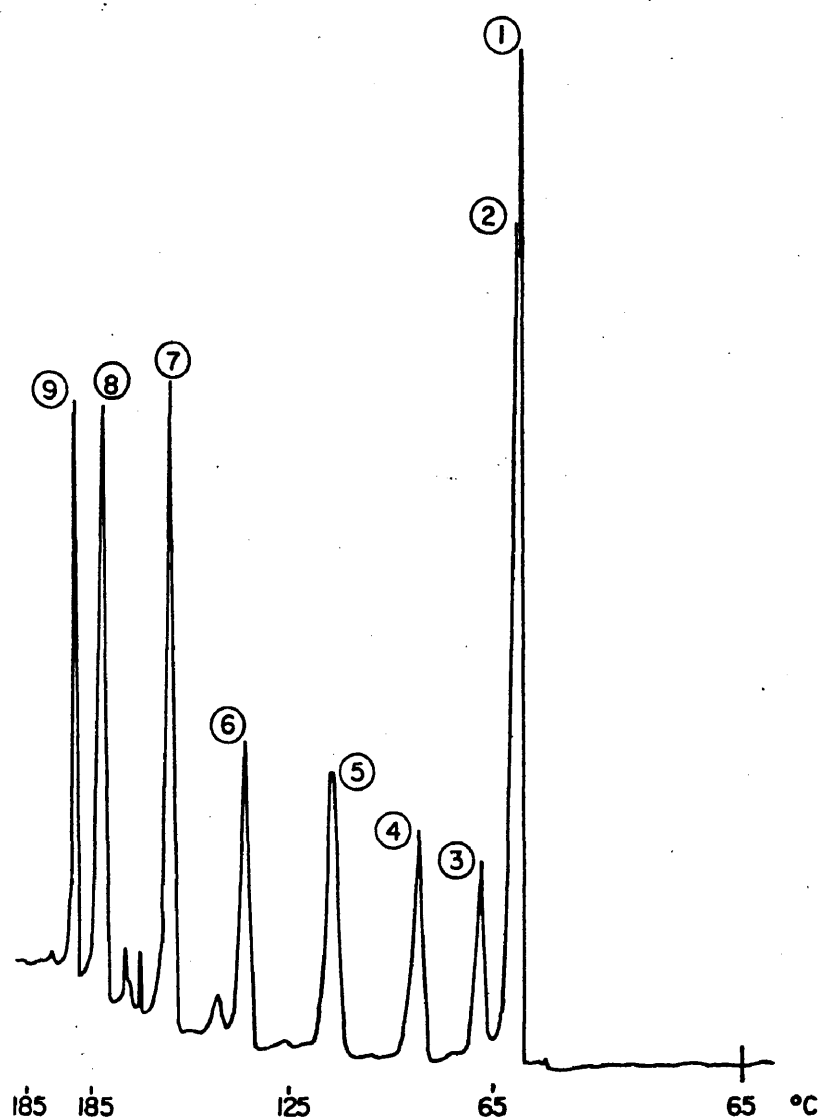


Fig. V.38. Cromatograma de n-alcoholes, sobre columna capilar. Longitud 50 m.; temperatura inicial 65°C; temperatura final 185°C; velocidad de calentamiento 2°C/min.; gas portador N₂; flujo 2 ml/min.; temperatura del inyector 230°C. Picos: ① Metanol, ② Etanol, ③ Propanol, ④ i-Propanol, ⑤ Pentanol, ⑥ Hexanol, ⑦ Heptanol, ⑧ Octanol, ⑨ Caproato de etilo.

Capítulo VI. Conclusiones

1. La técnica dinámica resulta ventajosa sobre las técnicas volumétricas y gravimétricas en la medida de superficies específicas muy pequeñas. Los efectos parasitarios que se producen en la técnica dinámica, produciendo una disminución en la precisión, pueden eliminarse con un buen diseño del aparato de medida. De esta manera se alcanza el mismo orden de precisión y la manipulación es más rápida y cómoda.

2. La técnica frontal constituye un buen sistema de medida de las isothermas de adsorción de vapores orgánicos sobre sólidos. La precisión del método depende del número de correcciones que se tengan en cuenta en la medida del volumen de retención de la zona de concentración c y de la adecuación del sistema experimental a las exigencias de la ecuación de cálculo.

Las ecuaciones del tipo 3.15, que solo tienen en cuenta el efecto de no linealidad de la isoterma, conducen a resultados aproximados. Ecuaciones más sofisticadas, como la 3.60, en las que se tienen en cuenta numerosas correcciones del volumen de retención, conducen a resultados más precisos. La limitación en el número de correcciones que se pueden introducir viene impuesta por la complejidad del sistema de ecuaciones diferenciales que es necesario resolver. Esto se puede obviar introduciendo limitaciones experimentales (pequeñas

caídas de presión a lo largo de la columna y fracción molar de adsorbato en el gas portador inferior a 0.1) que no reduce apreciablemente la precisión del método y simplifican notablemente los cálculos. Así la ecu. 3.60 supone un compromiso capaz de dar la precisión suficiente para calcular a partir de las isothermas o tros parámetros termodinámicos.

3. El ataque de una superficie de vidrio pyrex con una mezcla gaseosa $\text{NH}_3\text{-N}_2$ da lugar, en determinadas condiciones, a una auténtica reacción química. En una primera etapa, el amoníaco se adsorbe físicamente y posteriormente sufre una quimisorción. El amoníaco quimisorbido pasa por las etapas -NH_2 , =NH y $\text{-}\overset{|}{\text{N}}\text{-}$, según en las condiciones en que se realiza el ataque. Cuando se estira una varilla de vidrio pyrex para obtener una columna capilar, las condiciones son tales que dicha reacción está desplazada hacia la formación de grupos nitruro..

4. Los átomos de boro presentes en la red vítrea del vidrio pyrex juegan un papel fundamental en la reacción, ya que el nitruro de silicio es estéricamente imposible. Debido a las condiciones en que el ataque tiene lugar, la reacción de formación de nitruros va acompañada de una deshidratación de la superficie del vidrio por pérdida de grupos hidroxilos super

ficiales.

5. El aumento de la superficie específica que produce el tratamiento del vidrio pyrex con $\text{NH}_3\text{-N}_2$ mejora la mojabilidad por las fases estacionarias que se utilizan en cromatografía. Como consecuencia, las columnas cromatográficas presentan una eficacia superior a las preparadas con vidrio pyrex sin tratar.

6. La disminución de grupos hidroxilo superficiales, por deshidratación, y la sustitución de oxígeno por nitrógeno en los puentes X-O-X' (donde X y X' son átomos formadores de red) disminuye la adsorción de las moléculas orgánicas sobre la superficie vítrea. Como consecuencia, este tipo de vidrio constituye un soporte más inerte que el vidrio sin tratar, eliminándose gran número de perturbaciones (asimetrías y "colas") en el análisis cromatográfico.

7. El calentamiento del vidrio pyrex durante la reacción, provoca la migración de átomos de Na y Al hacia la superficie. Ellos son responsables de la quimisorción de algunas moléculas orgánicas que poseen elevadas concentraciones electrónicas en algunos puntos. Es necesario tener en cuenta este fenómeno cuando se pretende separar este tipo de sustancias en columnas con poca fase estacionaria.

Capítulo VII. Bibliografía

1. Farré-Rius F., Henniker J. y Guichon G.; Nature 196, 63 (1962).
2. Alexander G. y Rutten G.A.F.M.; J.Chromatog. 99, 81 (1974).
3. Cant N.W. y Little L.H.; Can.J.Chem. 46, 1373 (1968).
4. Cant N.W. y Little L.H.; Can.J.Chem. 46, 1373 (1968).
5. Hishta C. y Boustein J.; "Advances in Chromatography" Vol. 9. Giddings y Keller eds. Marcel Dekker Inc. Nueva York. 1970. Pag. 220.
6. Merle d'Aubigné J., Landault C. y Guiochon G.; Chromatographia 4, 309 (1971).
7. Giddings J.C.; Anal.Chem. 35, 1999 (1963).
8. Kusy V.; Anal.Chem. 37, 1748 (1965).
9. Sze Y.L., Borke M.L. y Ottenstein D.M.; Anal.Chem. 35, 240 (1963).
10. Desty D.H. y Goldup A.; "Gas Chromatography 1960", R.P.W. Scott ed. Butterworths. Londres. 1960. Pag. 12.
11. Kiselev A.V.; "Gas Chromatography 1962". M. van Swaay ed. Butterworths. Londres. 1962. Pag. 3.
12. Zhdanov S.P., Kalmanowskii V.I., Kiselev A.V., Ficles M.M. y Yashin Y.I.; Russ.J.Phys.Chem. 36, 595 (1962).
13. Mohnke M. y Saffert W.; "Gas Chromatography 1962". M. van Swaay ed. Butterworths. Londres. 1962. Pag. 216.
14. Mohnke M., Piring O. y Tatarn E.; J. of G.C. 6, 17 (1968).
15. Liberti A., Cartoni G.P. y Bruner F.A.; J.Chromatog. 12, 8 (1963).
16. Bruner F.A. y Cartoni G.P.; Anal.Chem. 36, 1522 (1964).

17. Alexander G. y Rutten G.A.F.M.; J.Chromatog. 99, 81 (1974).
18. Franken J.J., Rutten G.A.F.M. y Rijks J.A.; J. Chromatog. 126, 117 (1976).
19. Schieke J.D., Comins N.R. y Pretorius V.; J.Chromatog. 115, 373 (1975).
20. Bading H.T., van der Pol J.J.G. y Schmidt D.G.; Second International Symposium on Glass Capillary Columns. Hindelang. 1977.
21. Onuska F.I. y Comba M.E.; J.Chromatog. 126, 133 (1976).
22. Schieke J.D., Comins N.R. y Pretorius V.; Chromatographia 8, 354 (1975).
23. Schieke J.D., Pretorius V. y Comins N.R.; J.Chromatog. 112, 97 (1975).
24. Schieke J.D. y Pretorius V.; J.Chromatog. 132, 217 (1977).
25. Onuska F.I. y Comba M.E.; Glass Capillary Columns Chromatography. Second International Symposium. Hindelang. 1977.
26. Grob K.; Helv.Chim. Acta 51, 718 (1968).
27. Blumer M.; Anal.Chem. 45, 980 (1973).
28. German A.L., Pfaffenberg C.D., Thenot J.P., Honing M.G. y Honing E.C.; Anal.Chem. 45, 930 (1973).
29. Nota G., Goretti G.C., Armenante H. y Marino G.; J.Chromatog. 95, 229 (1974).
30. van Hont P., Szafraneck J., Pfaffenberg C.D. y Horning E.C.; J.Chromatog. 99, 103 (1974).
31. Lin S.N., Pfaffenberg C.D. y Horning E.C.; J.Chromatog. 104, 319 (1975).
32. Watanable C. y Tanita H.; J.Chromatog.Sci. 13, 123 (1975).
33. Grob K. y Grob G.; J.Chromatog. 125, 471 (1976).

34. Grob K., Grob G. y Grob K.Jr.; Chromatographia 10, 181 (1977).
35. Goretti G.C. y Liberti A.; Glass Capillary Columns Chromatography. Second International Symposium. Hindelang. 1977.
36. German A.L. y Horning H.C.; J.Chromatog.Sci. 11, 76 (1973).
37. Novotny M., Bartle K.D. y Blomberg L.; J.Chromatog.Sci. 8, 390 (1970).
38. Aue W. y Hasting C.R.; J.Chromatog. 42, 319 (1969).
39. Hasting C.R., Augl J.M., Kapila S. y Aue W.A.; J.Chromatog. 87, 49 (1973).
40. Aue W.A., Hasting C.R. y Kapila S.; J.Chromatog. 77, 299 (1973).
41. Crowin D.A.; J.Chromatog. 97, 263 (1973).
42. Landra P. y Verzele M.; Glass Capillary Columns Chromatography. Second International Symposium. Hindelang. 1977.
43. Doremus R.H.; Glass Science. Interscience Publishers. Nueva York. 1973. Pag. 1.
44. Mozzi R.L. y Warren B.E.; J.Appl.Cryst. 2, 164 (1969).
45. Milderg M.E., O'Keefe J.G., Verhelst R.A. y Hooper H.O.; Physics Chem. Glasses 13, 7984 (1972).
46. Daydov V.Y., Kiselev A.V. y Zhuravlev L.T.; Trans.Far. Soc. 60, 2254 (1964).
47. Doremus R.H.; Glass Science. Interscience Publishers. Nueva York. 1973. Pag. 216.
48. Low M.J.D., Ramasubramanian N. y Subba Rao V.U.; J.Phys. Chem. 71, 1726 (1967).
49. Saint Yrieix A.; Bull.Soc.Chim.France 6, 3407 (1965).
50. Conder J.R.; Progress in Gas Chromatography. J.H.Purnell ed. Interscience Publishers. Nueva York. 1968.
51. Huber J.F.K. y Gueritise R.G.; J.Chromatog. 58, 137 (1971).

52. Kiselev A.V. y Yashin Y.I.; Gas Adsorption Chromatography. Plenum Press. Nueva York. 1969.
53. Goedert M. y Guiochon G.; Anal.Chem. 45, 1188 (1973).
54. Wilson J.N.; J.Am.Chem.Soc. 62, 1583 (1940).
55. de Vault D.; J.Am.Chem.Soc. 65, 532 (1943).
56. Weiss J.; J.Chem.Soc. 297 (1943).
57. Conder J.R. y Purnell J.H.; Trans.Far.Soc. 64, 3100 (1968).
58. Chen C.J. y Parcher J.F.; Anal.Chem. 43, 1738 (1971).
59. Huber J.F.K. y Keulemans A.I.M.; Gas Chromatography 1962. van Swaay ed. Butterworths. Londres. 1962. Pag. 26.
60. Littlewood A.B.; Gas Chromatography. Academic Press. Londres. 1962.
61. Bosanquet C.H.; Gas Chromatography 1958. Desty ed. Butterworths. Londres. 1958. Pag. 107.
62. Golay M.J.E.; Nature 202, 489 (1964).
63. Peterson D.L. y Helfferich F.; J.Physic.Chem. 69, 1283 (1965).
64. Brunauer S., Emmett P.H. y Teller E.; J.Am.Chem.Soc. 60, 309 (1938).
65. Langmuir I.; J.Am.Chem.Soc. 40, 1361 (1918).
66. Goats J.R. y Hatch C.V.; Soil.Sci. 75, 275 (1953).
67. Brunauer S., Copeland L.E. y Kanto D.L.; The Solid-Gas Interface. Vol. 1. E.A.Flood ed. Marcel Dekker. Nueva York. 1967. Pag. 93.
68. Graham D.; J.Phys.Chem. 57, 665 (1953).
69. Brunauer S. y Emmett P.H.; J.Am.Chem.Soc. 57, 1754 (1935).
70. Kiselev A.V. y Eltekov Y.A.; Int. Congr. Surface Activity II. Butterworths. Londres. 1957. Pag. 22.
71. McClellan A.L. y Harnsberger H.F.; J.Coll.Int.Sci. 23, 577 (1967).

72. Gregg S.J. y Sing K.S.W.; Adsorption, Surface Area and Porosity. Academic Press. Nueva York. 1967. Pag. 116.
73. Eggertsen F.T. y Nelsen F.M.; Anal.Chem. 30, 1387 (1958).
74. Atkins J.H.; Anal.Chem. 36, 579 (1964).
75. Daeschner H.W. y Stross F.H.; Anal.Chem. 34, 1150 (1962).
76. Ettre L.S.; Folleto nº 50-A.P.002. Perkin Elmer Co. (1966).
77. Cremer E. y Huck H.; Glastechn.Ber. 37, 511 (1964).
78. Farey M.G. y Theker B.G.; Anal.Chem. 43, 1307 (1971).
79. Krejci M. y Kourilova D.; Chromatographia 4, 48 (1971).
80. Lowell S. y Karpp S.; Anal.Chem. 44, 1707 (1972).
81. Kourilova D. y Krejci M.; J.Chromatog. 65, 71 (1972).
82. Lowell S.; Anal.Chem. 45, 1576 (1973).
83. Angely L., Guiochon G., Levart E. y Peslerbe G.; Analisis 1, 103 (1972).
84. Muijlwijk R.S., Mousse M. y van Dijk P.S.; Physica 32, 805 (1966).
85. Nielsen K.L.; Methods in Numerical Analysis. McMillan. Nueva York. 1964. Pag. 121.
86. Desty D.H.; Advances in Chromatography. Vol. 1. Giddings y Keller eds. Marcel Dekker. Nueva York. 1968. Pag. 199.
87. Bechtold E.; Gas Chromatography 1962. van Swaay ed. Butterworth. Londres. 1963. Pag. 49.
88. Boublik T., Fried V. y Hala E.; The Vapour Pressure of Pure Substances. Elsevier Scientific Publishing Company. Amsterdam. 1973.
89. Zowlinski B.J. y Wilhoit R.C.; Handbook of Vapour Pressures and Heats of Vaporization of Hydrocarbons and Related Compounds. API-44-TRC Projects. Science and Engineering Thermodynamic Research Center. 1971.

90. Williams R., Taylor N., Pignocco G. y Rossini R.; J. Resch. NBS 35, 219 (1945).
91. Mulfinger H.O.; J.Am.Ceram.Soc. 49, 462 (1966).
92. Grob K.; Helv.Chim.Acta 48, 1362 (1965).
93. Conder J.R. y Purnell J.H.; Trans.Far.Soc. 64, 1513 (1968).
94. Martire D.E., Peckson R.L. y Purnell J.H.; Trans.Far.Soc. 61, 2496 (1965).
95. Ashworth A.J. y Everett D.H.; Trans.Far.Soc. 56, 1609 (1960).
96. Desty D.H. y Swanton W.T.; J.Phys.Chem. 65, 766 (1961).
97. Kwantes A. y Ridjners G.W.A.; Gas Chromatography 1958. D.H. Desty ed. Butterworth. Londres. 1958.
98. Evered S. y Pollard F.H.; J.Chromatog. 4, 451 (1961).
99. Conder J.R. y Purnell J.H.; Trans.Far.Soc. 65, 839 (1969).
100. Cruickshank A.J.B., Windsor M.L. y Young C.L.; Proc.Roy. Soc.(London) A 295, 271 (1966).
101. International Critical Tables. Vol. 3. Pag. 28. McGraw Hill ed.
102. Desty D.H., Goldup A., Luckhurst G.R. y Swanton W.T.; Gas Chromatography 1962. van Swaay ed. Butterworth. Londres. 1962.
103. McGlashan M.L. y Potter D.J.B.; Proc.Roy.Soc.(London) A 267, 478 (1962).
104. Cruickshank A.J.B., Windsor M.L. y Young C.L.; Trans. Far.Soc. 62, 2341 (1966).
105. Kudchadber A.P., Alani G.H. y Zowlinski B.J.; Chem.Rew. 68, 659 (1968).
106. Aleixandre V., Fernandez J.M. y Oteo J.L.; Glastechn. Ber. 45, 397 (1972).

107. Bray P.J. y O'Keefe J.G.; Phys.Chem.Glasses 4, 37 (1963).
108. Erusberger F.M.; Annual Review of Material Science 2, 529 (1972).
109. Mulfinger H.O. y Meyer H.; Glastechn.Ber. 36, 481 (1963).
110. Cant N.W. y Little L.H.; Can.J.Chem. 43, 1252 (1965).
111. Low M.J.D., Ramasubramanian N.; J.Phys.Chem. 70, 2740 (1966).
112. Altug J. y Hair M.L.; J.Phys.Chem. 71, 4260 (1967).
113. Blonfield G.A. y Little L.H.; Can.J.Chem. 51, 1771 (1973).
114. Nieto M.I. y Oteo J.L.; Comunicación privada.
115. Little L.H., Sheppard N. y Yates D.J.C.; Proc.Roy.Soc. (London) A 259, 242 (1960).
116. Fiat D., Folman M. y Garbastski V.; Proc.Roy.Soc.(London) A 260, 409 (1961).
117. Feldman V., Schondfeld C. y Folman M.; Trans.Far.Soc. 59, 2394 (1963).
118. Feldman V. y Folman M.; Trans.Far.Soc. 60, 440 (1964).
119. Lubezki I., Feldman V. y Folman M.; Trans.Far.Soc. 61, 940 (1965).
120. Cant N.W. y Little L.H.; J.Catal. 12, 134 (1968).
121. Blonfield G.A. y Little L.H.; J.Catal. 21, 149 (1971).
122. Folman M. y Yates D.J.C.; J.Phys.Chem. 68, 183 (1959).
123. Folman M., Peri J.B.; J.Phys.Chem. 70, 2937 (1966).
124. Camara B., Dunken H. y Fink P.; Z.Chem. 8, 155 (1968).
125. Abrams L. y Sutherland J.W.; J.Phys.Chem. 73, 3160 (1969).
126. Cant N.W. y Little L.H.; Can.J.Chem. 42, 802 (1964).

127. Chapman I.D. y Hair M.L.; Trans.Far.Soc. 61, 1507 (1965).
128. Hair M.L. y Chapman I.D. ; J.Am.Ceram.Soc. 49, 651 (1966).
129. Encyclopedia of Chemical Technology. Vol. 1. Pag. 876. Kirk y Othmer eds. Interscience. Nueva York. 1947.
130. Kiselev A.V. y Lygin V.I.; Russ.Chem.Rev. 31, 175 (1962).
131. Uesugi S., Hudgins R.R. y Silverston P.L.; J.Am.Ceram.Soc. 54, 199 (1971).
132. Sidorov A.N.; Russ.J.Phys.Chem. 30, 995 (1956).
133. Hair M.L. y Chapman I.D.; J.Am.Ceram.Soc. 49, 651 (1966).
134. Sewel P.A.; Glass Technol. 8, 108 (1967).
135. Gawzik J. y Jaroniec M.; J.Chromatog. 131, 1 (1977).
136. Ron A., Folman M. y Schnepf O.; J.Phys.Chem. 36, 2449 (1962).
137. Cusumano J.A. y Low M.J.; J.Phys.Chem. 74, 792 (1970).
138. Smith V.R. y Beebe R.A.; Ind.Eng.Chem. 41, 1431 (1949).
139. Sewel P.A. y Morgan A.M.; J.Am.Ceram.Soc. 52, 136 (1969).
140. Little L.H., Klauser H.E. y Auberg C.H.; Can.J.Chem. 37, 4 (1961).
141. Blondfield G.A. y Little L.H.; J.Catal. 14, 231 (1969).
142. Grubner O.; Advances in Chromatography. Vol. 6. Giddings y Keller eds., Marcel Dekker Inc. Nueva York. 1968. Pag. 173.
143. Valentin P. y Guiochon G.; J.Chromatog.Sci. 14, 56 (1976).
144. Valentin P. y Guiochon G.; J.Chromatog.Sci. 14, 132 (1976).

- 64a. Glueckaiif G.; Nature 156, 748 (1945).
- 83a. Ross S. y Olivier J.P.; On Physical Adsorption, Interscience Publishers, Nueva York. 1964. Pag. 109.
- 84a. Ross S. y Olivier J.P.; Ibidem. Pag. 78.